

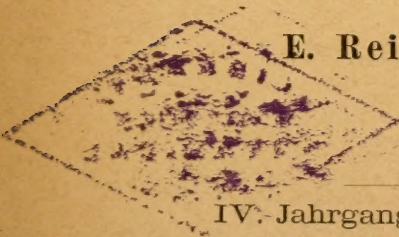
ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Zeitschrift
des
Deutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben vom Directorium unter Redaction

von

E. Reichardt.



IV. Jahrgang, VII. Band.

Im Selbstverlage des Vereins.
In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.
1877.

ARCHIV DER PHARMACIE.

Dritte Reihe, X. Band.
Der ganzen Folge CCX. Band.

Herausgegeben

vom

Directorium des deutschen Apothekervereins unter Redaction

von

E. Reichardt.



56. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Vereins.
In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.
1877.

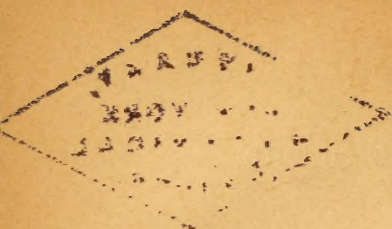
XA

R 4682

Bl. 210

Atomgewichte der Elemente.

Element.	Zeichen.	Atom- gewicht.	Element.	Zeichen.	Atom- gewicht.
Aluminium	Al	27,4	Nickel	Ni	59
Antimon	Sb	122	Niobium	Nb	94
Arsen	As	75	Osmium	Os	199
Baryum	Ba	137	Palladium	Pd	106
Beryllium	Be	14	Phosphor	P	31
Blei	Pb	207	Platin	Pt	198
Bor	B	11	Quecksilber	Hg	200
Brom	Br	80	Rhodium	Rh	104
Cadmium	Cd	112	Rubidium	Rb	85,4
Calcium	Ca	40	Ruthenium	Ru	104
Cäsium	Cs	133	Sauerstoff	O	16
Cerium	Ce	92	Schwefel	S	32
Chlor	Cl	35,5	Selen	Se	79
Chrom	Cr	52,4	Silber	Ag	108
Didym	Di	96	Silicium	Si	28
Eisen	Fe	56	Stickstoff	N	14
Erbium	E	112,6	Strontium	Sr	87,6
Fluor	Fl	19	Tantal	Ta	182
Gold	Au	197	Tellur	Te	128
Iodinium	In	113,4	Thallium	Tl	204
Iod	J	127	Thor	Th	231,4
Iridium	Ir	198	Titan	Ti	50
Kalium	K	39,2	Uran	U	120
Kobalt	Co	59	Vanadin	V	51
Kohlenstoff	C	12	Wasserstoff	H	1
Kupfer	Cu	63,4	Wismuth	Bi	208
Lanthan	La	92,8	Wolfram	W	184
Lithium	Li	7	Yttrium	Y	61,7
Magnesium	Mg	24	Zink	Zn	65
Mangan	Mn	55	Zinn	Sn	118
Molybdaen	Mo	96	Zircon	Zr	90
Natrium	Na	23			



XA
R4682
Bd. 210

A. Originalmittheilungen.

Die aromatische Reihe.

Von E. Reichardt in Jena.

Während man in dem Gebiete der sog. organischen Chemie früher mehr einzelne Gruppen, ohne bestimmten Zusammenhang vorführte, liegt jetzt unverkennbar das Streben vor, auf einzelne Grundlagen das Ganze zurückzuführen.

Hatte man früher auch schon den Zusammenhang der Fettsäuren mit den Alkoholen erkannt und verlangte man, dass jeder Alkohol einen Aether, Aldehyd und eine Säure der Reihe der gewöhnlichen Fettsäuren bilde, oder war man auch schon im Stande, die Alkohole auf den Kohlenwasserstoff CH^2 zurückzuführen, die Säuren auf Oxalsäure, Kohlenoxyd u. s. w., so fehlte doch der gesammte einheitliche Gedanke, welcher erst durch den Ausdruck des Werthes der Elemente und dem Verlangen des Nachweises der Sättigung desselben bei Verbindungen möglich wurde.

Wie schon in einer früheren Abhandlung besprochen, genügt es keineswegs mehr, nur die stöchiometrische Berechnung der Analysen auszuführen und demgemäss eine Formel festzustellen, den Körper als Säure oder Base zu charakterisiren, sondern bei jeder Verbindung muss ferner die Frage aufgeworfen und erwogen werden, wie zeigt sich dieselbe in Betreff der Sättigung des Werthes der einzelnen Elemente? In der Abtheilung der organischen Chemie giebt der Kohlenstoff die gewünschte elementare Einheit und tritt als 4wer-

thes Element in den Vordergrund; die mit ihm verbundenen Elemente müssen zunächst diese 4 Werthe sättigen oder es muss der Nachweis der noch ungesättigten Verbindung zu liefern sein.

Der gesättigte Kohlenwasserstoff ist CH_4 , das Sumpfgas, und wie dieses nun als Grundlage der Alkohole und der daran sich reihenden zahlreichen Glieder organischer Verbindungen anzusehen ist, wurde in dem Januarhefte des vorigen Jahrganges zu beleuchten versucht. Die verschiedenen, zusammengesetzteren Alkohole sind nur Ketten von Kohlenwasserstoffen, mit einander eng durch Substitution des Wasserstoffs verbunden und stets auf den ersten, gesättigten Kohlenwasserstoff rückführbar.

Es reihen sich an diese ebenso leicht die Fettsäuren an, in denen die Carboxylverbindung vorausgesetzt wird; sind auch bei den höheren Fettsäuren nicht immer die entsprechenden Alkohole bekannt, so ist es doch keiner Frage mehr unterworfen, dass für alle diese Substanzen immer der Typus des Sumpfgases als Ausgangspunkt festgehalten ist. Ebenso leicht reihen sich Harnstoff, Glycerin u. s. w. ein und an und führen uns Beziehungen vor das Auge, die zu den lehrreichsten, wissenschaftlichen Errungenschaften stets zählen werden.

Man bezeichnet diese gesammten Körper entweder als Alkohole — Alkoholreihe — oder auch als Fettkörper, Fettstoffe, wegen der darin enthaltenen Haupt-Bestandtheile der Fette.

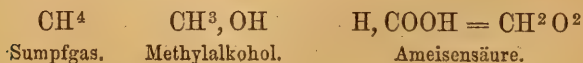
Am Schlusse der Arbeit im vorigen Jahre bemerkte ich bereits, dass allerdings eine grosse Menge organischer Verbindungen bis jetzt noch nicht klar gelegt werden konnten in Bezug auf diese wissenschaftliche Zergliederung und Zurückführung auf einfachere Verbindungen. Eine grosse Zahl von Harzen, ätherischen Oelen, ferner die Kohlehydrate, Eiweisskörper u. s. w. lassen sich noch keineswegs in diese Theorien einfügen, wenn auch hier und da einige Fingerzeige auftauchen und zu weiteren Forschungen um so mehr anregen.

Für die Technik gewann in neuerer Zeit namentlich auch die Verwerthung der Theere eine grosse Bedeutung; nicht nur dass bei dem Processe der sog. trocknen Destillation eine Menge von flüssigen Beleuchtungsmaterialien erhalten wurden, sondern in dem Anilin wurde auch eine Basis für eine grosse Menge schönster Farbstoffe erwiesen, welche jetzt die Färberei fast beherrschen; ein Körper, der bei diesen Producten der trocknen Destillation sehr bald mit beobachtet wurde, aber schon früher bei der Einwirkung von Kalk auf Benzoësäure erkannt und erhalten worden war — das Benzol oder Benzin = C^6H^6 , erlangte bei der chemischen Forschung eine ungeahndete Bedeutung, so dass man die sog. aromatische Reihe auch häufig mit der Bezeichnung Benzolkörper oder Benzolreihe versteht.

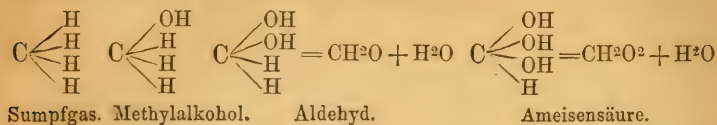
Das Benzin des Handels ist gewöhnlich ein Gemenge flüchtiger Kohlenwasserstoffe, in welchem Benzol mit enthalten ist. Das reine Benzol, d. h. der Kohlenwasserstoff C^6H^6 , wird entweder wie oben erwähnt aus der Benzoësäure gewonnen oder durch Destillation des Steinkohlentheers, tritt aber überhaupt als Product der trocknen Destillation mit auf, bei der Bereitung des Leuchtgases aus den verschiedensten Materialien, und kann so als ein äusserst verbreitetes Product der trocknen Destillation organischer Substanzen bezeichnet werden.

Diese Kohlenwasserstoffe sind reich an Kohlenstoff, namentlich gegenüber der Alkoholreihe. Vergleichen wir die einfachste Verbindung von C und H bei den Alkoholen, so ist dies das Grubengas, der Methylwasserstoff = CH^4 , bei der Benzolreihe das Benzol = C^6H^6 .

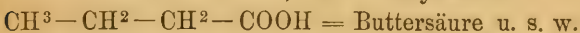
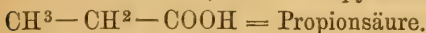
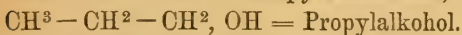
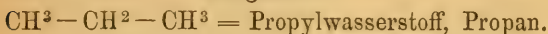
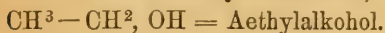
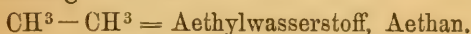
Aus den Kohlenwasserstoffen der Alkoholreihe entstehen die Alkohole durch Eintreten von Hydroxyl — OH — für Wasserstoff, die Säuren durch Bildung von Carboxyl = $COOH$, d. h. hypothetisch.



d. h. man erklärt sich die Bildung der Säure und des zwischenliegenden Aldehydes ebenso durch Eintritt von Hydroxyl unter Abscheidung von Wasser.



Die höheren Alkohole sind auf völlig gleiche Weise aus dem Kohlenwasserstoff CH^4 abzuleiten, nur tritt für jedes höhere Glied zunächst in dem Sumpfgase CH^4 die einwerthige Verbindung CH^3 ein.



Diese Verkettung in der Alkoholreihe wurde in der früheren Abhandlung 1876 ausführlicher besprochen und sollte hier nur die Auffassung nochmals dem Gedächtniss zurückführen. Dass bei dem mehratomigen Alkoholen auch Isomerien vorkommen, ist damals gleichfalls erwähnt worden.

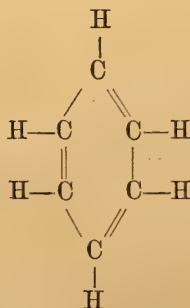
Aus dem Aethylalkohol oder den höheren Alkoholen, aber auch bei dem Processe der trocknen Destillation, entsteht ganz allgemein das Aethylen oder ölbildende Gas, auch Leuchtgas $= \text{C}^2\text{H}^4$. Hier haften die Kohlenstoffatome mit doppelter Bindung aneinander, nemlich die 2 zweiwerthen Kohlenwasserstoffe CH^2 nach folgender Annahme $\text{CH}^2 = \text{CH}^2$ und bei dem Acetylen C^2H^2 wird sogar eine dreifache Bindung angenommen d. h. $\text{CH} \equiv \text{CH}$, d. h. die 2 Verbindungen CH , in welchen 3 Werthe frei sind, binden diese gegenseitig.

Bei diesen kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen ist also nicht eine einfache Substitution des Wasserstoffes vorhanden, wie bei den Alkoholen, sondern die Kohlenstoffatome

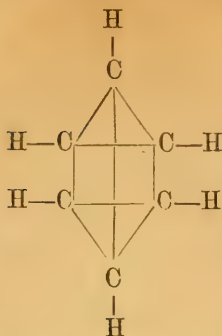
haften mit ihren Werthen aneinander, obgleich man auch den Ausdruck gebrauchen kann, dass die 3 werthe Verbindung CH 3 Atome Wasserstoff vertrete:



Ganz ähnlich findet nun durch Verkettung der Kohlenstoffatome und gleichzeitige Bindung der Werthe durch Wasserstoff die Erklärung der Körper der aromatischen Reihe statt, zuerst des Benzols = C^6H^6 . Für die 24 Werthe der 6 Atome C sind nur 6 H geboten und so müssen die Werthe der Kohlenstoffatome direct aneinander haften, wenn der bekannte und ganz bestimmte Werth des Kohlenstoffes überhaupt beibehalten und zur Aufklärung benutzt werden soll. Es würde dadurch zunächst folgende Verkettung als einfachste zu bezeichnen sein: $\text{—CH=CH—CH=CH—CH=CH—}$, d. h. 6 Kohlenwasserstoffgruppen CH werden einmal jede in einem Werthe durch H gesättigt, die 3 anderen Werthe aber durch Verkettung der Kohlenstoffatome unter einander, wodurch nach der einen Seite eine 2fache Bindung entstehen muss, nach der anderen eine einfache, wie die Striche andeuten, und die äussersten Glieder sind abermals durch einfache Bindung verkettet, so dass eigentlich ein Ring entsteht, den man jedoch vielleicht einsichtiger als Sechseck wieder giebt, den sogenannten Benzolring.



Man könnte jedoch noch gleichmässiger eine innere Verkettung annehmen z. B.



Bestimmt lassen sich da noch andere Auffassungen geltend machen und sind auch verschieden versucht worden; ich gebe das letzte Bild nur hin, ohne irgend eine Bedeutung darauf zu legen und ohne augenblicklich zu wissen, ob diese Darstellung nicht auch schon ihre Vertreter hat. Jedenfalls bietet diese Verkettung der Kohlenstoffatome die nothwendige Erklärung für kohlenstoffreichere Verbindungen überhaupt, ohne von dem vierfachen Werthe des Kohlenstoffs abzugehen. Der Wasserstoff des Benzols kann natürlich auf die verschiedenste Weise ersetzt, substituirt werden.

Substitution des Wasserstoffs durch Halogene.

Als Beispiel diene zunächst das Chlor. Dasselbe kann 1, ein Atom H ersetzen, gleichgültig, welche Stellung dasselbe in der doch nur sinnbildlich gebrauchten Figur einnimmt, da ja stets 5 Wasserstoffatome unersetzt bleiben. Noch einmal mag hervorgehoben werden, dass die gegenseitige Verkettung der Kohlenstoffatome erst ein Bild nach der Theorie des Werthes der Elemente gestattet, denn für die 6 Atome Kohlenstoff im Benzol sind nur 6 Atome H zur Bindung vorhanden und mit Nothwendigkeit gelangt man dann zu der Annahme, dass der eine Werth von C durch H, die 3 übrigen durch die anderen Werthe des Kohlenstoffes selbst gebunden oder gesättigt werden.

Schon früher wurde bemerkt, dass ganz dieselbe Auffassung auch den der Kohlenstoff-reicheren Verbindungen der

Alkoholreihe zu Grunde liegt. Das Leuchtgas = C^2H^4 wird zusammengesetzt gedacht aus den 2 werthigen Verbindungen CH^2 , demnach $CH^2 = CH^2$.

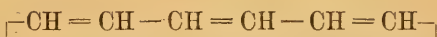
Bei den Alkoholen mit mehreren Atomen Kohlenstoff finden sich ferner isomere Verbindungen, deren Existenz in anderer Vertretung innerhalb der Verbindung gesucht wird, so wird die Zusammensetzung des normalen Butylalkohols durch $CH^3-CH^2-CH^2-CH^2(OH)$ ausgedrückt; die isomeren 3 weiteren bekannten Alkohole werden dagegen so veranschaulicht:

2) $CH^3-CH^2-CH(OH)-CH^3$ = secundärer Butylalkohol.

3) $\begin{array}{c} \diagup CH^3 \\ CH-CH^3 \\ \diagdown CH^2(OH) \end{array}$ = Isobutylalkohol 4) $\begin{array}{c} \diagup CH^3 \\ C(OH)-CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{array}$ =

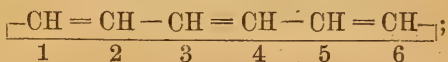
tertiärer Butylalkohol, d. h. das Hydroxyl = OH findet sich bald mit diesem, bald mit jenem Kohlenstoffatome verbunden, hier und da stets als einwerthe Gruppe $-OH$ Wasserstoff ersetzend. Was vom Hydroxyl angegeben, ist auf das wiederum einwerthe Cl zu übertragen, oder vielmehr stellt man sogar meist die Chlorverbindungen als die normalen Typen hin.

In dem Benzol

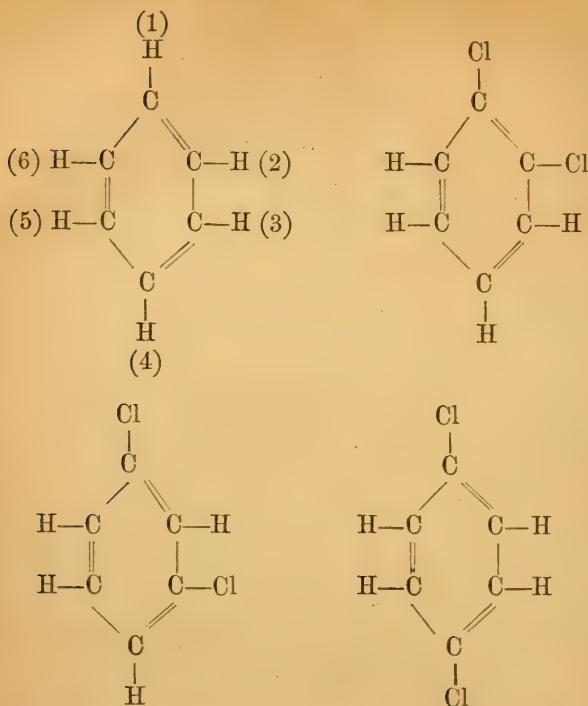


können hier 1, ein Atom H durch Chlor vertreten werden, 2, mehrere Atome.

Der letztere Fall bietet aber natürlich wieder Gelegenheit zu Isomeren, und hat man zur genaueren Bezeichnung die Wasserstoffatome mit Zahlen versehen. z. B.



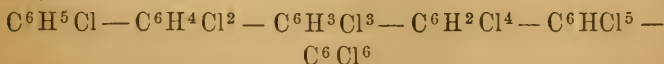
nun können 1 und 2 vertreten werden, 1 und 3, 1 und 4; 1 und 5 würde gleich 1 und 3 sein. Bei Ersatz von 3 Atomen H durch Cl können 1, 2, 3 vertreten sein, 1, 3, 4 und 1, 3, 5. Bei Anwendung des sog. Benzolringes lassen sich dann diese Stellungen genauer wiedergeben, z. B.:



Das Chlor gilt aber hier stets nur als Vertreter eines einwerthen Radicales und kann durch jedes andere gleichwerthe ersetzt werden, durch —HO = Hydroxyl, durch $\text{H}^2\text{N—}$ = Amid, durch $\text{CH}^3\text{—}$ = dem einwerthigen Radical des Methylalkohols, durch $\text{C}^2\text{H}^5\text{—}$ = $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—}$, dem einwerthigen Radical des Aethylalkohols, durch Benzol selbst, indem Wasserstoff durch $\text{C}^6\text{H}^5\text{—}$ substituirt wird u. s. w. Die mannigfaltigsten Ersetzungen sind hier möglich oder denkbar — und auch schon erwiesen worden.

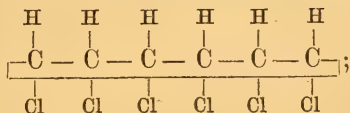
Eine kurze übersichtliche Zusammenstellung von einigen wenigen Vertretern wird wohl Einblick gewähren.

Wirkt Chlor bei Gegenwart von Jod auf Benzol ein, so entstehen



d. h., es ist gelungen, sämtlichen Wasserstoff durch Chlor zu vertreten.

Leitet man dagegen Chlor ohne Mitwirkung von Jod auf Benzol, so verbindet sich dasselbe direct mit letzterem und dann ist nur die Möglichkeit gegeben, als Vertreter der mit einander gebundenen Werthe des Kohlenstoffes es anzusehen. Es existiren hierbei $C^6H^6Cl^2$ — $C^6H^6Cl^4$ — $C^6H^6Cl^6$ und würde die Bindung folgend wiederzugeben sein



bei unvollständiger Bindung des Kohlenstoffes mit Chlor würde natürlich auch hier eine verschiedene Stellung des Chlors möglich sein, jedoch ist dieselbe bis jetzt weder hier, noch bei den Substitutionen durch Chlor bekannt.

Substitution durch Stickstoffradicale.

Behandelt man Benzol mit rauchender Salpetersäure, so tritt die sog. Nitrogruppe NO^2 für H ein und es entsteht $C^6H^5-NO^2$ = Nitrobenzol, dem allgemein als Mirbanöl in der Parfümerie gebrauchten Körper.

Wird Nitrobenzol mit reducirenden Mitteln behandelt, wie Schwefelammonium, Zink und Salzsäure, Zinkstaub und Wasser u. dergl., so entsteht die Amidverbindung nach folgendem Vorgange:



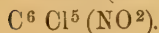
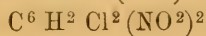
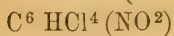
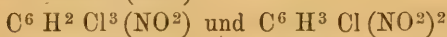
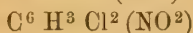
Anilin — Amidobenzol.

Es ist bekannt, dass das Anilin als ein Product der trocknen Destillation auftritt und hieraus durch wiederholte Destillation mit starken Basen, Kali, Natron, als flüchtige Base, flüchtiges Alkaloid, gewonnen werden kann, allein die wegen der Anilinfarbstoffe jetzt so grossartig eingeleitete Darstellung geschieht aus dem Nitrobenzol, wie oben angegeben.

Als Base verbindet sich Anilin mit Säuren zu Salzen, allein durch Substitutionsmittel, wie Cl, Br, J werden noch

weitere Wasserstoffatome des Benzols (Benzolkerns) vertreten; durch Chloride oder Jodide u. s. w. der Alkoholreihe werden auch die Wasserstoffatome des Amids (H^2N) ersetzt und hierdurch entsteht eine früher geradezu völlig unbekannte Mannigfaltigkeit von Verbindungen innerhalb der aromatischen Reihe.

Man kennt ferner noch ein Dinitrobenzol, $C^6H^4(NO^2)^2$, d. h., wo 2 At. Wasserstoff durch NO^2 vertreten sind und Chlorsubstitute sowohl bei dem Mono-, wie Dinitrobenzol z. B.



Ebenso ist das Phenylendiamin bekannt = $C^6H^4(NH^2)^2$.

Behandelt man Anilin mit Jodmethyl, so entstehen Umsetzungen nach folgender Weise:

$C^6H^5(H^2N) + CH^3J = C^6H^5(NH, CH^3) + HJ$ oder
 $C^6H^5(NH, CH^3) + CH^3J = C^6H^5(N(CH^3)^2) + HJ$ d. h.
 1 oder 2 Atome Wasserstoff im Amid sind durch das Alkoholradical CH^3 vertreten. Wie das Methyl hier substituirt, so Aethyl u. s. w. und endlich entstehen auch wieder Substitutionen innerhalb des Alkoholradicales, doch führt dies zu so zusammengesetzten Körpern, welche dem eigenen Studium überlassen bleiben müssen und jetzt das Verständniss nur erschweren würden.

Hydroxylverbindung.

Der Wasserstoff des Benzols kann ebenso durch das einwerthige hypothetische Radical Hydroxyl = $-OH$ vertreten werden und die bekannteste, einfachste derartige Verbindung ist:

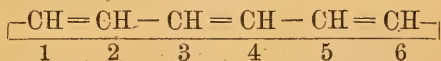
Das Hydroxylbenzol oder Phenol oder die Carbonsäure. Letzterer Name ist ja bei Weitem der gebräuchlichere, die Bezeichnung Phenol dagegen mehr bei den chemischen Verbindungen üblich.

Die Carbolsäure ist eine schwache Säure, bei Neutralisation tritt das Metall oder neutralisirende Radical an Stelle des Wasserstoffs vom Hydroxyl. Z. B. ist das Natriumsalz C^6H^5-ONa , das Bleisalz $= (C^6H^5O)^2Pb$, da Blei zweiwerthig ist.

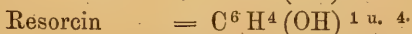
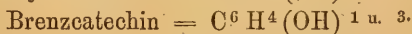
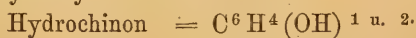
Wiederum kann nun der Wasserstoff des Benzolkernes im Phenol durch Cl, Br u. s. w. vertreten werden z. B. $C^6H^4Cl(OH)$. $C^6H^3Cl^2(OH)$; $C^6H^2Cl^3(OH)$; $C^6HCl^4(OH)$; $C^6Cl^5(OH)$, oder auch durch NO^2 , wie $C^6H^4(NO^2)(OH)$; $C^6H^3(NO^2)^2(OH)$ und $C^6H^2(NO^2)^3(OH)$. Die chemische Bezeichnung ist dann Monochlorphenol, Di-, Trichlorphenol oder Mono-Di-Trinitrophenol.

Diese Nitroverbindungen entstehen bei Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol und die bekannteste ist Trinitrophenol = Pikrinsäure; auch hier tritt die Sättigung der Säure durch Vertretung des Wasserstoffs im Hydroxyl ein, demnach wie bei dem Phenol selbst. Pikrinsaures Kali $= C^6H^2(NO^2)^3OK$ u. s. w.

Aber auch weitere Vertretungen von Wasserstoff im Benzol sind bekannt und zwar auch Isomerien, da die Stellungen innerhalb des Benzolringes, wie oben angegeben, verschieden sein können. So sind 3 isomere Körper bekannt von $C^6H^4(OH)^2$. Vergewegenwärtigen wir uns wieder den Benzolring, so würde derselbe sein



Die drei Bihydroxylbenzole sind nun:



Als $C^6H^3(OH)^3$ bezeichnet man ebenfalls zwei Körper, nemlich die Pyrogallussäure und das Phloroglucin.

Endlich bilden Benzol, wie Phenol mit starken Säuren namentlich Schwefelsäure, ganz gleiche Verbindungen, wie die Aetherarten.



Benzoldisulfosäure = $C^6H^4(HSO^3)^2$ und

Phenolsulfosäure = $C^6H^4(HSO^3)(OH)$, auch

Phenoldisulfosäure = $C^6H^3(HSO^3)^2(OH)$, jedoch tritt hierbei das Phenol an Stelle des Hydroxyls der Schwefelsäure unter Abscheidung von Wasser, während bei diesen Sulfosäuren der Alkoholreihe das Alkoholradical an Stelle von Wasserstoff gelangt.

$C^2H^5(OH) + H^2SO^4 = C^2H^5, HSO^4 + H^2O$ und

$C^6H^6 + H^2SO^4 = C^6H^5, HSO^3 + H^2O$ d. h.

zur Abscheidung des Wassers dient bei dem Alkohol das Hydroxyl des letzteren und 1 Atom H der Säure, bei dem Benzol 1 At. Hydroxyl der Säure + 1 At. H vom Benzol.

Toluol, Cressol, Benzylalkohol.

Behandelt man Brombenzol und Jodmethyl mit Natrium so treten Br und J an Na und das Methylradical tritt an das Benzol:

$C^6H^5Br + CH^3J + Na^2 = C^6H^5, CH^3 + NaBr + NaJ.$

Dieses methylyrte Benzol heisst Toluol.

Ebenso, wie Methyl treten auch Aethyl, Propyl, Butyl u. s. w. in die Verbindung ein und heissen dann Aethylbenzol, Propylbenzol, Butylbenzol.

Ferner finden sich auch mehrere Atome Wasserstoff durch diese Aetherradicalc ersetzt z. B.

Dimethylbenzol = $C^6H^4(CH^3)^2$

Diäthylbenzol = $C^6H^4(C^2H^5)^2$

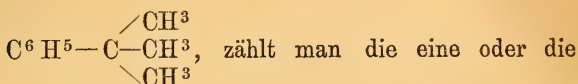
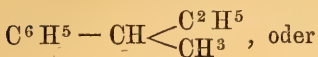
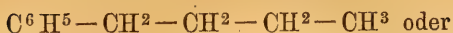
Trimethylbenzol = $C^6H^3(CH^3)^3$

Tetramethylbenzol = $C^6H^2(CH^3)^4$, auch

Dimethyläthylbenzol = $C^6H^3(CH^3)^2, C^2H^5$

und nun wieder eine ganze Reihe isomerer Verbindungen. So sind beispielsweise von dem Butylbenzol 4 Isomere bekannt, deren Constitution folgend gekennzeichnet wird.

Butylbenzol = $C^6H^5(C^4H^9)$ oder zerlegt man das Alkoholradical nach den einzelnen Kohlenwasserstoffresten, so ist die Verbindung:

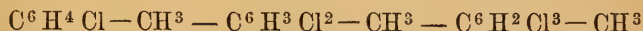


andere Formel zusammen, so hat man stets $\text{C}^{10}\text{H}^{14}$ oder $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C}^4\text{H}^9$ und jede Constitution ist eine andere, auf die gleiche Butylverbindung zurückführend.

Wenn auch nicht überall diese Formelconstitution genau nachgewiesen ist, so sind doch eben so zahlreiche Fälle bekannt, wo man durch die Substitution mit den betreffenden Aetherverbindungen sie gewinnt und so, sei es durch die Darstellung, sei es durch die Zerlegung, Beweise für die Richtigkeit der Auffassung erhält.

Das Toluol ist ein gleichzeitig mit dem Benzol auftretendes Product der trocknen Destillation und ebenso sind viele der weiteren Alkoholverbindungen des Benzols hier nachgewiesen worden, welche sich durch fractionirte Destillation oder ähnliche Verfahren scheiden lassen. Der Unterschied der verschiedenen Verbindungen, gewöhnlich auch der Isomeren, liegt in den verschiedenen Siedepunkten oder der Erstarrung, natürlich dann aber auch in dem weiteren chemischen Verhalten.

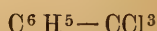
In dem Toluol oder den anderen Benzolverbindungen mit Aetherradicalen können sowohl die Wasserstoffatome des Benzolradicales, wie diejenigen des Methyls u. s. w., wieder durch Cl, Br oder überhaupt einwerthe Radicale ersetzt werden. Z. B.



Monochlortoluol.

Dichlortoluol.

Trichlortoluol.



Benzylchlorid.

Chlorobenzol.

Phenylchloroform,

wobei selbstverständlich wieder zahlreiche, wenn auch immerhin begrenzte Isomere vorkommen können.

Vielleicht gelingt die Absicht, bei einigermaassen aufmerksamer Durchsicht die Ueberzeugung zu geben, dass hier eine ganze Reihe der verschiedensten Verbindungen und Vertretungen möglich sind, welche alle auf den Werth des Kohlenstoffs, wie der anderen Radicale bezogen und so allein erklärt werden müssen.

Das Toluol hat aber auch Derivate des Hydroxyls, wie Benzol die Phenole.

$C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$ nennt man Cressol; auch hier kann die Stellung des Hydroxyls eine verschiedene sein und sind in der That 4 Isomere bekannt, denen man sämmtlich den Namen Cressole giebt.

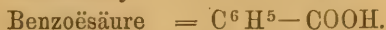
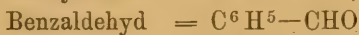
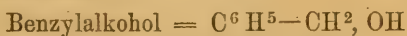
Tritt jedoch das Hydroxyl in den Alkoholrest ein: $C^6H^5-CH^2, OH$, so entsteht der Benzylalkohol.

Diese Verbindungen zwischen Benzol- und Alkoholresten liefern auch Alkohol ähnliche Körper.

Die Cressole verhalten sich allerdings noch ähnlich den Phenolen, geben jedoch bei Oxydation schon Säuren, welche das Carboxyl noch durch den Alkoholrest erhalten. z. B.

$C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$, diese Säuren bezeichnet man als Oxysäuren.

Der Benzylalkohol dagegen verhält sich ganz wie ein Alkohol, giebt Aldehyd, Säure, das Benzol vertritt nur 1 Atom H des Alkoholrestes.



Das Benzaldehyd ist das längst bekannte Bittermandelöl = $C^7H^6O^2$ und die Benzoësäure das leicht zu erhaltende Oxydationsproduct desselben, jedoch findet sich dieselbe auch natürlich in dem Benzoëharze und tritt ganz allgemein bei der Oxydation von Körpern auf, die der aromatischen Reihe zugehören.

Erhitzt man essigsäures Natron mit Aetznatron, so erhält man Grubengas-Methylwasserstoff- und kohlenaures Natron; erhitzt man benzoësäures Natron und Aetznatron, so

tritt ganz analog Benzol auf und hinterbleibt wiederum kohlenaures Natron:

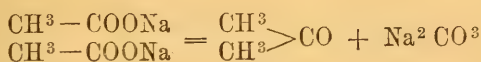


essigs. Natron.



benzoësaure. Natron.

Endlich entsteht beim Erhitzen eines essigsauren Salzes für sich Aceton, eines benzoësauren Salzes Benzophenon, die Constitution beider und der Vorgang sind folgend aufzufassen:



essigs. Natron. Aceton.

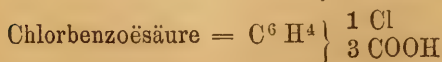


Benzoës. Natron. Benzophenon, d. h. 2 Aequivalente des essigsauren oder benzoësauren Natrons geben bei der trocknen Destillation je 1 Aeq. Aceton oder Benzophenon, in welchem der Kohlenstoff des Alkoholrestes durch den 2 werthen O und je 2 Aequivalente bei dem einen Methyl, bei den anderen Benzolrest gebunden wird.

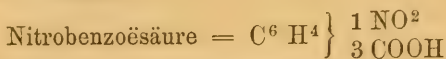
Das Verhalten der Benzoëssäure schliesst sich demnach genau der Essigsäure an.

Wiederum kann nun die Benzoëssäure innerhalb des Benzolrestes durch Cl, Br u. s. w. substituirt werden und sind auch da wieder die verschiedenen Isomeren möglich, auch vielfach schon bekannt. Ein Beispiel mag genügen.

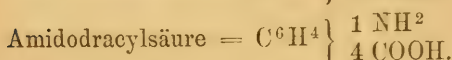
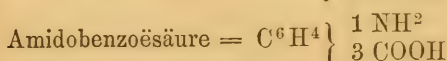
Die Chlorbenzoëssäuren sind zusammengesetzt aus $\text{C}^6 \text{H}^4 \text{Cl} - \text{COOH}$, allein sowohl das Chlor, wie das Carboxyl = COOH können in dem Benzol verschiedene Stellungen haben. Zählt man, wie oben mehrfach gezeigt von links nach rechts und benennt so die Wasserstoffatome mit 1 — 6, so sind bekannt:



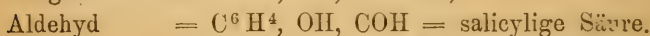
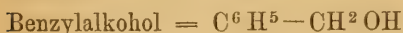
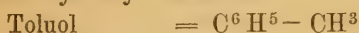
Chlordracylsäure = $C^6 H^4 \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Cl} \\ 4 \text{ COOH} \end{array} \right.$, d. h. die Zahlen bei Cl und COOH betreffen die Stellung im Benzolring. Ebenso sind bekannt:



und von den Amidobenzoësäuren = $C^6 H^4, NH^2, COOH$ sind bekannt:



Isomer der Benzoësäure ist ferner die salicylige Säure oder das Aldehyd des Salicylalkohols oder Saligenin. Das Saligenin ist aber Benzylalkohol, in welchem noch 1 Atom H durch Hydroxyl ersetzt ist.



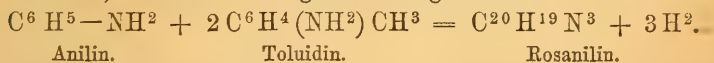
Jedoch gehören diese Einzelheiten mehr dem eigenen Studium, da es sehr schwer ist, eine Grenze zwischen dem zu ziehen, was noch mittheilenswerth erscheint und dem, was bei Seite zu lassen, um das Verständniss zu gewähren.

Nur 2 Ansichten sollen noch besprochen werden, um grössere Combinationen zu veranschaulichen.

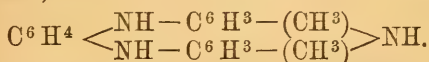
Das Toluol hat auch Amidoderivate, wie z. B. das Benzylamin = $C^6 H^5 - CH^2, H^2 N$; hier ist also 1 Atom H des Alkoholrestes durch $H^2 N$ vertreten; andererseits kommen Substitutionen vor des Wasserstoffes im Benzolkerne und hier sind wiederum eine Reihe Isomere möglich und bekannt, man nennt diese Verbindungen Toluide z. B. $C^6 H^4 - \overset{1}{NH^2} - \overset{3}{CH^3}$

oder $C^6H^4-\overset{1}{NH^2}-\overset{2}{CH^3}$ oder $C^6H^4-\overset{1}{NH^2}-\overset{4}{CH^3}$, beide, das Amin, wie der Alkoholrest vertreten Wasserstoff des Benzols; die Stellung ist durch die Zahlen oben angedeutet.

Bei der Behandlung von Anilin und Toluidin mit Arsensäure, Quecksilberchlorid u. s. w., überhaupt schwach oxydierenden Mitteln*) entsteht das Rosanilin, Fuchsin, oder Anilinroth, ein Salz des eigentlich ungefärbten Rosanilins.



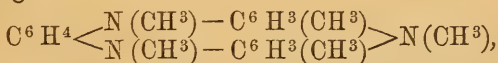
Die letztere Verbindung entsteht demnach unter Abscheidung von Wasserstoff, und die Constitution ist so zu denken:



Sofort beim Entstehen mit Wasserstoff behandelt, treten 2 At. oder 1 Molekul H ein und es entsteht Leukanilin = $C^{20}H^{21}N^3$.

Bei der Entstehung des Rosanilins sind aus den früheren Verbindungen namentlich die Atome H vom Amid ausgetreten, sowie je 1 H von den vorhandenen 3 Atomen Benzol. Die noch verbleibenden Wasserstoffatome am Stickstoff werden leicht durch Alkoholreste ersetzt.

Das Trimethylrosanilin = $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3$ hat demgemäss folgende Constitution:



vergleicht man diese Formel mit derjenigen des Rosanilins, so sieht man die Ersetzung der von den Stickstoff noch gebundenen Wasserstoffatome sehr leicht. Mit Salzsäure bildet das Trimethylrosanilin das Anilinviolett.

Ebenso treten die Reste anderer Alkohole ein, Aethyl auch der Benzolrest C^6H^5 u. s. w.

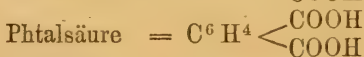
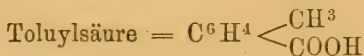
Die Benzoësäure ist die Carboxylsäure des Toluols d. h. $C^6H^5-CH^3 =$ Toluol, enthält nunmehr oxydirt die Carboxylgruppe $C^6H^5-COOH =$ Benzoësäure,

*) Ich folge hierbei, wie bei den früheren Besprechungen, Pinner in der Repetition für organische Chemie.

Die mehrfach methylyrten Toluole bilden auch ganz ähnliche Säuren, wobei dann wiederum Isomere auftreten.

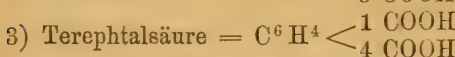
Die Dimethylbenzole sind dargestellt worden, kommen aber auch unter den Bestandtheilen des Steinkohlentheers vor; sie sind also $C^6H^4(CH^3)^2$, wobei diese 2 Atome Methyl verschiedene Stellung in der Benzylkette haben können. Die Dimethylbenzole heissen Xylole und isomer ist denselben ferner das Aethylbenzol = $C^6H^5(C^2H^5)$.

Als dem Dimethylbenzol entsprechende Säuren sind zu nennen



Die erstere ist einbasisch, die letztere 2 basisch, enthielt 2 Atome Carboxyl.

Von der Phtalsäure kennt man 3 Isomeren



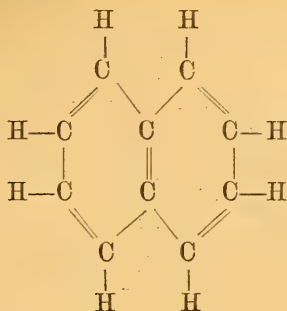
Endlich sind auch 3 isomere Säuren von dem Trimethylbenzol und Tetramethylbenzol bekannt.

Es wäre möglich, dass im Benzol alle Wasserstoffatome durch Alkoholreste vertreten seien, z. B. durch Methyl, so dass der Körper $C^6(CH^3)^6$ entstehen würde und die Säure $C^6(COOH)^6$; als solche wird die Mellithsäure = $C^{12}H^6O^{12}$ bezeichnet.

Naphthalin.

Ein ebenso häufig auftretendes Product bei der trocknen Destillation, namentlich der Steinkohle, ist das Naphthalin = $C^{10}H^8$. Dasselbe ist schon im Ursprunge mit dem Benzol nahe verwandt und bildet nun wiederum eine grosse Reihe von Substitutionen innerhalb der Verbindungskette. Um diese

zu erklären nimmt man an, dass 2 Benzolringe hier wieder mit einander verkettet seien:



Die Entwicklung dieser Reihe ist noch im Anfange begriffen, dennoch hat auch hier unbestreitbar diese Auffassung schon sehr bemerkenswerthe Aufschlüsse geschaffen.

Wenn auch nicht durchgehend das Bild der Alkoholreihe auf das Verhalten des Benzols übertragen werden kann, so giebt es doch eine grosse Zahl analoger Verbindungen; es bleibt natürlich überall entscheidend, den Werth der Elemente auszudrücken und ebenso auch Hydroxyl, wie Carboxyl in ihrem bekannten Verhalten wiederzugeben, wie überhaupt den Ersatz je eines Werthes durch gleichwerthe Elemente oder gleichwerthe Verbindungen zu bieten.

Dem einfachsten Kohlenwasserstoff CH^4 würde in der aromatischen Reihe das Benzol $= \text{C}^6\text{H}^6$ zu vergleichen sein.

Der Alkohol entsteht durch Eintreten des Hydroxyls. $\text{CH}^3(\text{OH}) = \text{Methylalkohol}$, $\text{C}^6\text{H}^5-\text{OH} = \text{Phenol}$; hier bei dem Benzol eine allerdings schwache Säure, jedoch tritt diese doppelte Stellung des Hydroxyls als ersetzbar durch Säure, wie Base, auch schon in der Alkoholreihe bei einigen Säuren auf. Zunächst wird bei dem Phenol, der Carbolsäure, der Wasserstoff des Hydroxyls durch ein einwerthiges Metall ersetzt, um die betreffenden Salze zu bilden, ganz wie bei dem Wasserstoff des Carboxyls. Aber auch das Hydroxyl selbst $-\text{OH}-$ ist durch Cl , Br u. s. w. ersetzbar.

Die eigentlich starken Säuren treten bei dem Benzol erst dann auf, wenn durch Substitution eines Alkoholrestes für Wasserstoff aus diesem das Carboxyl sich bildet.

Wie sich bei dem Aethyl $C^2H^5 = CH^3 - CH^2 -$ mit Hydroxyl der Alkohol bildet $= CH^3 - CH^2 OH$ und durch Ausscheidung von $2H$ und Eintreten von O Carboxyl entsteht, d. h. die betreffende Säure $CH^3 - COOH =$ Essigsäure, so zeigt sich völlig gleich die Bildung der Benzoësäure aus dem Toluol d. h. der Verbindung des Benzols mit Methyl $= C^6H^5 - CH^3$; $C^6H^5 - CH^2(OH) =$ Benzylalkohol; $C^6H^5 - COOH =$ Benzoësäure. Die Verbindung Carboxyl tritt also erst durch Oxydation des Alkoholrestes Methyl, Aethyl u. s. w. auf.

Nun folgen aber weit zusammengesetztere Verbindungen, weil schon der einfachste Kohlenwasserstoff der Benzolreihe, das Benzol, zusammengesetzter ist als das Sumpfgas, diesen einfachsten Kohlenwasserstoff der Alkohole, und so wachsen die chemischen Verbindungen in einer völlig überraschenden Fülle. Die Wasserstoffatome des Benzols sind ja schliesslich alle durch einwerthe Körper ersetzbar und sind diese letzteren wieder zusammengesetzter Natur, mögen es Alkohol- oder selbst wieder Benzolreste sein oder Amid- oder Nitroverbindungen, so beginnt hier von Neuem die Vertretbarkeit, welche zu eben so viel Hypothesen führen, wie zu thatsächlich schon ausgeführten Substitutionen. Mögen dieselben speculativ durch vorausgehende Combination erhalten sein, oder durch nachträgliche Spaltung erwiesen.

Gewiss ist es nicht leicht, sich neu in diese Grundlagen der heutigen wissenschaftlichen Chemie hereinzudenken, für Leute, welche die früher üblichen Anschauungen gewohnt sind und unmöglich sich so rasch in die Lehrbücher der neueren, namentlich der organischen Chemie zurecht finden.

Mag auch sogar der Vorwurf oft ein gerechter sein, dass die Herausgeber neuer Lehrbücher viel zu sehr ihre eigene Anschauung walten lassen, gegenüber der Aufgabe, zu lehren, und namentlich auch gegenüber der Forderung, die neue Lehre mit der alten so vergleichend zu geben, dass auch

Solche sich damit verständigen und vertraut machen können, welche nicht mehr dem Studium obliegen, nicht mehr den Theorien so rasch folgen können.

Dies schmälert aber doch nicht die Wichtigkeit der Sache selbst. Unläugbar ist es, dass die Einführung der Werthe bei der Betrachtung des Verhaltens der Elemente unter sich, sehr einfache und werthvolle Grundlagen für das Gebäude der wissenschaftlichen, wie practischen Chemie geliefert hat. Mag auch theilweise hier und da eine Ueberstürzung wahrnehmbar sein, namentlich gegenüber den früher üblichen, ebenso wissenschaftlich begründeten Ansichten über das Verhalten der Elemente. Dies wird gewiss in nicht zu langer Zeit zu wünschenswerther Aufklärung führen, aber Niemand kann sich diesen neueren Anschauungen fern halten, wer nur einigermaassen in dem Gebiete der Chemie gewohnt ist, wissenschaftlich zu denken.

Die Annahme der neuen Aequivalentenzahlen, d. h. der sehr einfachen Erhöhungen derselben gemäss dem Verhalten der specifischen Wärme oder der Volumina der Gase u. s. w., ist jetzt eine ganz allgemeine, so dass auch für diese Zeitschrift mit Anfang dieses Jahres nur diese Zahlen gelten sollen, und nicht mehr, wie bisher, die Zeichen durchstrichen werden. Sollte, wie jederzeit es frei bleiben muss, dennoch eine Arbeit die früheren Aequivalentenzahlen gebrauchen, so wird eine Notiz darüber dies stets angeben.

Wer sich des Weiteren belehren will, findet in der kleinen Brochüre von mir „Element und Atomgewicht, Hülftabellen zur Kenntniss des Atomgewichtes, des chemischen Werthes und Verhaltens der Elemente, Halle 1876“ sofort die einschlägigen Angaben in Tabellenform vor, während dem neuen Bande des Archivs auch eine Atomgewichtstabelle beigegeben wird.

Jena im Nov. 1876.

Ueber die Umwandlung des Cantharidins in den Canthariden.

Von R. Wolff, Apotheker in Buenos Aires.

Cantharidin, das durch chemische Agentien z. B. Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure den Zusammenhang seiner Elemente nicht einbüsst, verliert in den Canthariden bald seine charakteristische Eigenschaft auf die Haut blasenziehend zu wirken. Die Erfahrung, dass stets trocken erhaltene Canthariden lange aktiv bleiben, während sie im entgegengesetzten Falle schnell ihre Wirksamkeit verlieren, beweist den nachtheiligen Einfluss, den Feuchtigkeit auf dieselben ausübt, kann aber nicht als alleinige Ursache einer Zersetzung oder Umwandlung des Cantharidins angenommen werden, da Cantharidin für sich durch Feuchtigkeit nicht leidet. Es müssen also jedenfalls Stoffe in den Canthariden vorhandensein, die von Feuchtigkeit unterstützt eine Umwandlung desselben bewirken.

Setzt man zu dem wässrigen Extract alter Canthariden Kalilauge, so bemerkt man besonders beim Erwärmen durch den Geruch die Entbindung von Ammoniak. Auf diesen Umstand gestützt vermuthete ich, dass Ammoniak bei der Umwandlung des Cantharidins eine Hauptrolle spielen könne. Wenn sich auch dieses nicht direkt mit Cantharidin verbindet, so schien mir doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass es sich im Moment seiner Bildung mit Cantharidin vereinigen oder eine Umwandlung desselben herbeiführen könne.

Zu meinen Versuchen benutzte ich die hiesige Cantharide (*Lytta aspersa*), die hier allgemein im Gebrauch ist und sich durch grössere Wirksamkeit vor der europäischen auszeichnet. Trocken gehalten, besonders im Trockenschranke in einem offenen Gefässe aufbewahrt, behält sie viele Jahre hindurch ihre Wirksamkeit. Die von mir verwendeten waren vor mehr als zwei Jahren gesammelt und schienen an Kraft nichts verloren zu haben.

100 gm. dieser Canthariden wurden im gepulverten Zustande mit Aether extrahirt. Nach Verflüchtigung des

Aethers wurden die aus dem öligen Rückstande ausgeschiedenen Krystalle von Cantharidin auf einem Trichter gesammelt und so lange mit Aether gewaschen, bis sie nur eine schwach gelbliche Farbe zeigten. Sie wogen nach dem Trocknen 0,815 grm.

Die grünbraune, ölige Substanz, aus der sich das Cantharidin geschieden, wurde mit dem Aether, der zum Abspülen der Krystalle gedient hatte, so lange im Wasserbade erwärmt, bis aller Aether verflüchtigt war und dann durch Kalilauge verseift. Auf Zusatz einer Lösung von reinem Chlornatrium fand eine Ausscheidung von Natronseife statt, die durch Filtriren von der Lauge getrennt wurde. Letztere wurde im Wasserbade eingedampft, der trockene Rückstand wieder in Wasser gelöst und da die Lösung trübe ausfiel, filtrirt. Die Lösung hatte eine gelbe braune Farbe, wurde schwach mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und abermals zur Trockne gebracht. Der erhaltene Salzurückstand wurde mit Aether digerirt, der davon eine dunkle Farbe annahm. Der ätherische Auszug wurde in einem Becherglase zur Trockne verdampft und der dunkelbraune Rückstand dann mit einer geringen Menge 80 procentigen Alkohol behandelt, in den er sich mit Leichtigkeit, ihn dunkelfärbend, löste unter Abscheidung einer geringen Menge von Cantharidin. Dieses wurde auf einem Trichter gesammelt, mit Alkohol gewaschen, bis die Krystalle nur noch schwach gelblich gefärbt waren und nach dem Trocknen gewogen. Das Gewicht betrug = 0,04 grm. Die mit Aether erschöpften Canthariden wurden nun mit kaltem destillirten Wasser 24 Stunden digerirt und dann auf ein Filter gebracht und so lange mit destillirtem Wasser gewaschen, bis dieses fast farblos ablief. Der wässrige Auszug wurde im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft und dann mit einer Lösung von Chlorbaryum versetzt, die einen starken braunen Niederschlag erzeugte. Dieser wurde durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt, gewaschen und noch feucht in eine Schale gethan, in der er mit Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuss versetzt und im Wasserbade zur Trockne gebracht wurde. Das Verdampfungsproduct stellte

eine fast schwarze Masse dar, die sehr hygroskopisch war und nur mit Schwierigkeit in ein trockenes Pulver verwandelt werden konnte. Dieses wurde in ein Fläschchen eingetragen, welches Chloroform enthielt und einer mehrtägigen Digestion unterworfen.

Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Mischung filtrirt und der in Chloroform unlösliche Rückstand auf dem Filter mit Chloroform so lange gewaschen, als das abtropfende Chloroform beim Verdunsten noch Spuren eines krystallinischen Rückstandes wahrnehmen liess. Das Chloroform war gelblich gefärbt und gab beim Verdampfen einen gelbbraunen krystallinischen Rückstand, der bei Behandlung mit ein wenig Aether weisse, tafelförmige Krystalle darstellte. Nach dem Trocknen gewogen ergaben sie an Gewicht = 0,46 grm. Der zum Reinigen der Krystalle verwendete Aether schien von demselben nichts oder höchstens Spuren gelöst zu haben, da der Rückstand beim Verdampfen des Aethers eine fettige harzige Materie darstellte.

Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle, schon in ihrer Form vom Cantharidin verschieden, zeigten, obgleich sie ebenfalls blasenziehend wirkten, auch andere chemische Eigenschaften.

In destillirtem Wasser von gewöhnlicher Temperatur sind sie schwer löslich, ungefähr im Verhältniss wie = 1 : 6600. Kochendes Wasser löst etwas mehr davon. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich kleine, körnige Krystalle aus, die sich an die Wandung des Gefässes festsetzen.

In der wässrigen Lösung brachte salpetersaures Silberoxyd keine Fällung hervor, Chlorbaryum einen geringen, weissen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Salzsäure löste.

Alkohol von 97 % löste die Krystalle leichter als Wasser im Verhältniss von 1 : 680. Beim Erwärmen mehr. In der alkoholischen Lösung entstand auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd eine Opalisirung, die durch Hinzufügen von Salpetersäure verschwand. Chlorbaryum bewirkte einen geringen in Salzsäure leicht löslichen Niederschlag.

In Aether lösten sich die Krystalle im Verhältniss von 1:390. Am leichtesten löste sie Chloroform 1:60. Salzsäure scheint selbst beim Kochen ohne Einwirkung auf die Krystalle zu sein.

In concentrirter Salpetersäure lösten sie sich mit Leichtigkeit, besonders beim Erwärmen. Auf Zusatz von Wasser schieden sie sich wieder als glänzende Krystalle aus. Beim Kochen mit Salpetersäure scheint ein geringer Theil derselben sich in Cantharidin und salpetersaures Ammoniak zu zersetzen.

Concentrirte Schwefelsäure löste die Krystalle mit Leichtigkeit aber unter Zersetzung, da sich auf Zusatz von Wasser Cantharidin ausschied und sich schwefelsaures Ammoniak bildete. 0,45 grm. der Krystalle gaben 0,427 grm. Cantharidin.

In Essigäther lösten sich die Krystalle leicht. Die Auflösung im Wasserbade verdampft hinterliess als Rückstand Cantharidin.

Die Krystalle zu Pulver zerrieben lösten sich nach längerer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur in Kalilauge, schneller beim Erwärmen. Beim Kochen dieser Auflösung konnte keine Ammoniakentwicklung wahrgenommen werden. Die Lösung zur Trockne gebracht und der trockne Rückstand in einem Kugelhöhrchen erhitzt, schwärzte sich unter Entwicklung brenzlicher Dämpfe und von Ammoniak.

Diese Stickstoffverbindung des Cantharidins mit Kali scheint schwierig zu krystallisiren und hygroskopisch zu sein. Die Lösung derselben bläut rothes Lackmuspapier, Säuren fällen sie daraus unverändert als krystallinischen Niederschlag.

In der Auflösung dieser Verbindung in Kali erzeugt Chlorbaryum einen weissen Niederschlag, der auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure verschwindet, aber, wenn die Lösung nicht sehr verdünnt war, bald eine krystallinische Ausscheidung der Verbindung herbeiführt.

Schwefelsaures Eisenoxydul erzeugt eine weisse Fällung, die sich nur langsam senkt und bald eine röthlich gelbe Farbe annimmt.

Eine Auflösung von Eisenchlorid bringt keine Veränderung hervor, erst nach einiger Zeit bildet sich eine krystallinische Ausscheidung der Verbindung.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen weissen Niederschlag, der sich in Salpetersäure löst.

Quecksilberchlorid bewirkt einen weissen Niederschlag, in verdünnter Lösung erst nach einiger Zeit. Lässt man die Probe längere Zeit stehen, so bilden sich auf dem Niederschlage kleine, glänzende, nadelförmige Krystalle. Aehnlich wie Quecksilberchlorid, verhält sich eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd. Lösungen von Magnesia-, Zink- und Kupfersalzen bringen keine Fällung hervor.

Sowie in Kali löst sich die erwähnte Cantharidinverbindung auch in Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur und fällt auf Zusatz von Säuren unverändert wieder aus. Lässt man die Lösung in Ammoniak an einem mässig warmen Orte stehen, so verflüchtet sich das überschüssige Ammoniak und die Lösung röthet dann leicht blaues Lackmuspapier. Sie verhält sich gegen die oben angeführten Reagentien wie die Kalilösung.

Concentrirt man dieselbe bei mässiger Wärme, so bilden sich mit der Zeit Krystalle der Verbindung mit Ammoniak, die sich beim Trocknen unter Ammoniakentwicklung zersetzen und dann in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Kocht man eine Auflösung der Verbindungen in Ammoniak und dampft sie im Wasserbade zur Trockniss ein, so erhält man einen weissen, krystallinischen Rückstand, der in kaltem Wasser unlöslich scheint, von kochendem aber ohne Schwierigkeit gelöst wird. Aus der Auflösung, die blaues Lackmuspapier röthet, scheiden sich beim Erkalten nadelförmige Krystalle aus, die sich beim Trocknen nicht verändern. Diese Stickstoffverbindung des Cantharidins will ich, da die chemische Constitution beider noch nicht festgestellt worden, der Unterscheidung und Kürze wegen mit Verbindung 2 bezeichnen, die früher beschriebene Verbindung 1 benennen.

Verbindung 2 wirkt auf die Haut gebracht auch blasenziehend. In kaltem Wasser ist sie schwerlöslich, löst sich

aber in einer grösseren Menge desselben beim Kochen mit Leichtigkeit. In Alkohol, Aether und Chloroform ist sie selbst beim Erwärmen sehr schwer löslich. In Essigäther löst sie sich und hinterlässt beim Verdampfen Cantharidin als Rückstand.

In der wässrigen Lösung der Verbindung 2 bringen Auflösungen von Magnesia-, Zink-, Kupfer- und Eisensalzen keine Fällung hervor.

Chlorbaryum bringt eine Opalisirung hervor und nach längerer Zeit setzt sich ein geringer, weisser Niederschlag ab. Ebenso verhalten sich salpetersaures Blei und Silberoxyd.

Eine Auflösung von Quecksilberchlorid bringt im ersten Augenblick keine Fällung hervor, nach einiger Zeit scheiden sich aber krystallinische Blättchen in reichlicher Menge aus. Diese getrocknet lösen sich in kochendem Alkohol, krystallisiren aber nach längerer Zeit in Form strahlenförmiger Büschel wieder aus.

Die Krystalle der Verbindung 2 lösen sich leicht in concentrirter Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser findet keine Ausscheidung statt. Concentrirte Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure verhalten sich ebenso. Es scheint, als ob die Säuren, ohne zersetzend zu wirken, damit eine Verbindung eingehen. Verdampft man die Lösung der Verbindung 2 in Salzsäure zur Trockniss, so erhält man einen Rückstand, der sich leicht in kochendem Wasser löst. Setzt man zu einem Theile dieser Lösung salpetersaures Silberoxyd, so erhält man einen Niederschlag, der sich in Salpetersäure nicht löst. Zu einem andern Theile derselben Lösung Quecksilberchlorid hinzugefügt, bewirkt nach einiger Zeit eine Ausscheidung krystallinischer Blättchen, wie sie dieses Reagens in der Lösung der Verbindung 2 hervorbringt.

In Ammoniak löst sich Verbindung 2 ziemlich leicht, auf Zusatz von Säuren scheidet sie sich in nadelförmigen Krystallen wieder aus, welche beim Erhitzen der Probe sich leicht lösen. Ueberlässt man eine Lösung der Verbindung 2 in Ammoniak an einem warmen Orte einer langsamen Verdunstung, so bilden sich Krystalle, die aus Verbindung 2 und Ammoniak bestehen. Beim Trocknen und Erwärmen zerfallen sie unter

Entwicklung von Ammoniak. Löst man sie dann in kochendem Wasser, so geben sie mit Quecksilberchlorid die erwähnte Reaction von Verbindung 2.

Von Kalilauge wird Verbindung 2 ebenfalls gelöst und durch Säuren unverändert wieder ausgeschieden. Verdampft man die Lösung der Verbindung 2 in Kali zur Trockniss, so entwickelt sich Ammoniak und ein Theil der Verbindung 2 geht in Verbindung 1 über; denn bringt man den Verdampfungsrückstand in Lösung, so scheidet sich auf Zusatz von Säuren Verbindung 2 in nadelförmigen Krystallen aus, Verbindung 1 aber setzt sich in krystallinischen Körnchen an die Wandung des Reagensglases an. Verbindung 2 scheint durch Schmelzen und Sublimiren keine Veränderung zu erleiden, da das Sublimat sich in kochendem Wasser löst und Quecksilberchlorid darin die Ausscheidung glänzender Blättchen hervorbrachte. Erhitzt man Verbindung 1 in einem Kugelhörnchen, so schmilzt sie leicht wie Cantharidin und sublimirt ohne Gewichtsverlust zu erleiden. Das Sublimat, auf dem Krystallnadeln zu bemerken waren, hatte eine partielle Zersetzung erlitten, da es sich nicht mehr vollständig in Chloroform löste. Der darin ungelöst gebliebene, krystallinische Rückstand wurde mit Wasser gekocht und dadurch bis auf einen geringen Theil in Lösung gebracht. Auf Zusatz von Quecksilberchlorid bildeten sich die charakteristischen krystallinischen Blättchen. Der in Chloroform gelöste Theil wurde nach Verdunstung des Lösungsmittels mit Ammoniak behandelt, welches Verbindung 1 auflöste und Cantharidin zurückliess. Bei einem zweiten, gleichen Versuche, bei dem ich aber das Sublimiren wegen des Zurückfliessens des Sublimats in die Kugel längere Zeit fortgesetzt hatte, erhielt ich ein vom vorigen verschiedenes Resultat. Der vom Chloroform ungelöste Theil konnte durch kochendes Wasser nicht in Lösung gebracht werden, löste sich aber beim Erwärmen leicht in Alkohol. Aus dieser Lösung krystallisirte er nach Verdunstung des Alkohols in ziemlich langen Krystallfasern, die nach dem Trocknen Asbestfasern glichen. Beim Erhitzen derselben liess sich ein schwacher Geruch, ähnlich dem der

Vanille, wahrnehmen. In der alkoholischen Lösung brachte Chlorbaryum und salpetersaures Silberoxyd einen weissen Niederschlag hervor, ebenso salpetersaures Bleioxyd nach längerer Zeit eine sehr geringe Fällung, die ein krystallinisches Aussehen hatte. Quecksilberchlorid erzeugte im ersten Augenblick keine Fällung, nach kurzer Zeit bildete sich aber ein glänzender krystallinischer Niederschlag, der bei längerem Stehen zunahm, aber keine Aehnlichkeit mit dem hatte, welchen Verbindung 2 giebt. Wahrscheinlich hat man es hier mit einer dritten Stickstoffverbindung des Cantharidins zu thun. Mangel an Material hinderte mich, eingehendere Versuche anzustellen. Setzt man zu einer Lösung von Cantharidin in Kalilauge so viel einer Auflösung eines Zinksalzes, als noch ein Niederschlag entsteht, fügt dann eine zur Lösung des erzeugten Niederschlages ausreichende Menge Ammoniakflüssigkeit und dann eine Säure im Ueberschuss hinzu, so scheidet sich Verbindung 1 als weisser, körniger krystallinischer Niederschlag aus. Wie Zinksalze wirken Kupfer- und Magnesiasalze und wahrscheinlich auch andere, die sich gegen Ammoniak ähnlich verhalten. Da nun in den Canthariden Magnesiasalze reichlich vorhanden, so lässt sich annehmen, dass diese nach dem Ableben der Thiere bei eintretender Ammoniakbildung bald eine Umwandlung des Cantharidins in Verbindung 1 herbeiführen werden und wird diese eine um so schnellere und vollständigere sein, je mehr solche die Umwandlung begünstigende Bedingungen vorhanden sind, wie dieses bei den europäischen Canthariden, die so schnell ihre Wirksamkeit verlieren, der Fall zu sein scheint. Aus dem Angeführten erklärt sich auch der Umstand, dass Chemiker, die bei der Extraction des Cantharidins Essigäther anwendeten, eine reichlichere Ausbeute erzielten. Wird durch Vermittlung von Feuchtigkeit eine fortschreitende Ammoniakbildung begünstigt, so wird dieses an Verbindung 1 treten und sie im weiteren Verlauf in Verbindung 2 überführen, welche dann vielleicht mit der in den Canthariden enthaltenen Säure eine Vereinigung eingeht.

Ich zweifle nicht, dass eine genaue Erforschung die Stickstoffverbindungen des Cantharidins uns Mittel und Wege an die Hand geben wird, das in den Canthariden umgewandelte Cantharidin wieder zu gewinnen; doch werden die Methoden dazu jedenfalls nach dem Grade der Umwandlung verschiedene und umständliche sein. Meiner Meinung nach wäre es an der Zeit, dass man aus den Pharmacopöen die häufig unzuverlässigen Cantharidenpräparate verbannte und dafür die sicher wirkenden Cantharidinpräparate einführte. Rücksichten wie beim Opium können hier nicht obwalten, da in den Canthariden das Cantharidin das allein wirksame Prinzip ist. Eine allgemeine Verarbeitung der Canthariden, womöglich im frischen Zustande, auf Cantharidin würde einem grossen Verluste dieses werthvollen Stoffes vorbeugen, und zu einer bedeutenden Preisermässigung derselben beitragen.

Buenos Aires 1875.

Ein Beitrag zur pharmacognostischen und chemischen Kenntniss des Cacaos.

Von Piers Trojanowsky, Mag. der Pharmacie in Dorpat. *)

Nach einer kurzen Einleitung beginnt der Verfasser den pharmacognostischen Theil der Arbeit damit, dass er zuerst das Wenige mittheilt, was von der Geschichte des Cacaos bekannt ist, und dann zum botanischen Theile übergeht. Er berührt die Familie „Büttneriaceen“, welcher die Gattung Theobroma, deren verschiedene Arten uns den Cacao liefern, angehört, nur sehr kurz und giebt dann eine längere Beschreibung des Cacaobaumes, welcher er eine Aufzählung aller bis jetzt bekannten Theobromaarten (nach Bernouilli entnommen dem Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmacie, Pharmacognosie und Toxikologie. Wiggers und Husemann 1870. pag. 202.) folgen lässt.

*) Auszug aus der Inauguraldissertation.

Einigen Mittheilungen über die Cultur des Cacaos schliesst sich die Beschreibung der vom Verfasser untersuchten Cacaosorten an. Dieselben waren theils aus Hamburg, theils aus London, theils aus der früheren Martinischen Sammlung bezogen. Bei Aufzählung der Sorten fügt Verfasser dem Namen ein H.-Hamburg, L.-London etc. zu.

1. Soconusco. L. 1 und L. 2. Diese Saamen, die in Mexico als die besten gelten und gar nicht in den Handel gelangen, haben eine meistens mandelförmige, aber mehr gewölbte Form. Die Farbe ist ein glänzendes, dunkles Rothbraun. An einem Ende bemerkt man den flachen Nabel, von dem sich ein deutlich hervortretender Nabelstreifen zum andern Ende erstreckt, um sich hier in mehrere Leitbündel aufzulösen, die sich als zarte erhobene Streifen auf der Saamenschale markiren. Die Innenfläche derselben ist heller gefärbt und von einem zarten Häutchen überzogen, welches sich auch in die unregelmässig gebuchtet und gefalteten Cotyledonen hineindrängt und hierdurch schon bei gelindem Druck das leichte Zerfallen derselben bewirkt. Der Kern hat eine rothbraune Farbe, der Bruch ist hornartig und wachsglänzend. Verhältniss von Schale zum Kern L. 1. = 1 : 6,02. L. 2. = 1 : 4. Gewicht von 20 Saamen L. 1 = 29,88, Grm. L. 2 = 25,0 Grm.

2. Carracas L. 1, L. 2. und H. Die Form derselben ist sehr verschieden; die Farbe ein lebhaftes, helles Rothbraun, bedingt durch ein ebenso gefärbtes, ziemlich fest anhaftendes Pulver, mit dem alle Saamen bedeckt erscheinen. Nach Entfernung desselben tritt eine dunkle, braune Färbung zu Tage. Die Cotyledonen sind rothbraun gefärbt, auf dem Querschnitt gelblich grau oder auch rothbraun. Die übrigen Verhältnisse wie bei Soconusco. Verhältniss von Schale zu Kern L. 1. = 1 : 6,78., L. 2. 1 : 5,55; H. = 1 : 7,02. Gewicht von 20 Saamen: L. 1 = 30,26; L. 2 - 29,5; H. = 31,56.

3. Puerto Cabello H. Den ersteren Caraccassorten ähnlich.

4. Rio negro M. Ziemlich voll und rund, Farbe rothbraun; ebenso sind die Cotyledonen und der Querschnitt ge-

färbt. Im Uebrigen wie Soconusco. Verhältniss von Schaale zu Kern = 1 : 7,08. Gewicht von 20 Saamen = 23,26.

5. Pedrazza M. Sehr ähnlich den Carracassamen. Verhältniss von Schaale zu Kern = 1 : 7,66. Gewicht von 20 Saamen = 32,5.

6. Phlip Manigot L. Den Vorigen ähnlich, aber stellenweise mit einem gleichfarbigen Pulver bedeckt, die Cotyledonen lebhaft rothbraun gefärbt, Querschnitt dunkelrothbraun. Verhältniss von Schaale zu Kern = 1 : 5,85. Gewicht von 20 Saamen = 30,0.

7. Trinidad H., L. 1, L. 2 und L. 3. Farbe lebhaft rothbraun, Cotyledonen violett oder rothbraun, Querschnitt violett oder gelbbraun. Verhältniss von Schaale zu Kern H = 1 : 6,7; L. 1 = 1 : 7,2; L. 2 = 1 : 6,4; L. 3 = 1 : 5,79. Gewicht von 20 Saamen: H = 30,1; L. 1 = 29,2; L. 2 = 27,76; L. 3 = 32,26.

8. Jamaika L. Flachgedrückte zuweilen aber auch fast birnförmige Saamen, von lebhaft bräunlich rother oder graubrauner Farbe. Cotyledonen heller oder dunkler rothbraun, Querschnitt rothbraun oder schwarzbraun.

9. Surinam H., L. 1 u. L. 2.

10. Guajaquil L. 1 u. L. 2. H.

11. Granada L. 1 u. L. 2.

12. Domingo L. u. H.

13. Dominica L.

14. Martinique H., M. 1 u. M. 2.

15. Para H. u. M.

16. Bahia H. u. L.

17. St. Lucia L.

18. African. L.

19. St. Vincent L.

20. Brazil L.

Da fast sämmtliche Saamen äusserlich ziemlich übereinstimmen, so ist nur bei den ersten eine Beschreibung gegeben.

Chemischer Theil.

Verfasser führt hier zuerst die chemische Litteratur über Cacao, sowie Analysen derselben von Lampadius, Boussingault,

Tuchen, Mitscherlich und Chealier an und richtet dann sein Augenmerk auf die wichtigsten Bestandtheile, um hieraus ein Kriterium für Cacao und Chocolate zu erhalten.

1. Theobromin.

Nach Angabe der Methoden von Woskresensky und Mitscherlich zur Darstellung des Theobromins kritisirt Verfasser dieselben und giebt dann sein eigenes Verfahren an:

Er entfettet eine gewogene Menge Cacaopulver durch Petroleumäther, vermischt den Rückstand mit ungefähr dem gleichen Gewichte des angewandten Cacaopulvers, Magnesia usta und Wasser und trocknet den entstandenen Brei bei einer Temperatur zwischen 60—70° im Trockenofen aus. Die trockene Masse zerreibt er sehr fein und kocht sie in einem Kolben 2 mal mit 80% Weingeist aus, filtrirt siedend heiss und verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade. Den Rückstand behandelt er mit Petroleumäther und wäscht dann so lange auf einem gewogenen Filter mit Weingeist aus, bis das zuerst bräunliche Theobromin fast farblos ist. Die Menge des zum Waschen verbrauchten Weingeistes misst er und berechnet die Menge des in demselben aufgelösten Theobromins und addirt diese zu dem auf dem Filter gewogenen.

Durch diese Operationen gelangt er zu Zahlen, wie sie in der beifolgenden Tabelle angegeben sind:

Theobromingehalt in den Cotyledonen.

Bezeichnung der Sorte.	% Theobromin.	Bezeichnung der Sorte.	% Theobromin.
Domingo H.	1,205	African. L.	4,652
Domingo L.	3,145	Philp. Manigot L.	2,001
Carracas H.	2,213	Granada L. 1.	1,145
Carracas L. 1.	2,875	Granada L. 2.	2,696
Carracas L. 2.	2,164	Dominica L.	2,384
Carracas M.	2,505	Sonusco L. 1.	1,421
Para H.	2,213	Sonusco L. 2.	1,336
Para M.	3,187	St. Vincent L.	3,014
Martinique H.	1,806	St. Lucia L.	2,705
Martinique M. 1.	2,751	Brazil L.	2,837
Martinique M. 2.	3,355	Rio negro M.	2,727
Puerto Cabello H.	2,407	Pedazza	2,297
Guajaquil H.	2,269		
Guajaquil L. 1.	2,157		
Guajaquil L. 2.	3,872		
Surinam H.	1,417		
Surinam L. 1.	2,334		
Surinam L. 2.	2,480		
Bahia H.	1,439		
Bahia L.	2,709		
Trinidad H.	1,446		
Trinidad L. 1.	2,610		
Trinidad L. 2.	2,226		
Trinidad L. 3.	2,053		
Jamaica L.	2,897		

Theobromingehalt der Schale.

Bezeichnung der Sorte.	% Theobromin.	Bezeichnung der Sorte.	% Theobromin.
Domingo H.	2,056	Dominica L.	3,070
Domingo L.	1,504	Sonusco L. 1.	3,390
Carracas H.	2,132	Sonusco L. 2.	0,866
Carracas L. 1.	0,876	St. Vincent L.	2,176
Carracas L. 2.	1,310	St. Lucia L.	1,329
Para H.	1,958	Brazil L.	2,845
Martinique H.	0,923		
Puerto Cabello H.	2,201		
Guajaquil H.	2,412		
Guajaquil L. 1.	2,803		
Guajaquil L. 2.	1,914		
Surinam H.	3,340		
Surinam L. 1.	1,921		
Surinam L. 2.	2,668		
Bahia H.	1,409		
Bahia L.	2,877		
Trinidad H.	1,442		
Trinidad L. 1.	3,719		
Trinidad L. 2.	3,944		
Trinidad L. 3.	2,617		
Jamaica L.	4,100		
African. L.	4,540		
Philp. Manigot L.	2,684		
Granada L. 1.	1,410		
Granada L. 2.	2,717		

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass der Theobromingehalt durchaus nicht der Güte einer Cacaosorte entspricht, daher nicht als ein Kriterium benutzt werden kann.

2. Cacaofett.

Verfasser zieht eine gewogene Menge Cacao mit der nöthigen Menge Petroläther aus und wiegt nach Verdunsten des Aethers den Rückstand. Es zeigt sich, dass der Fettgehalt für alle Sorten ein ziemlich constanter ist und also zur Unterscheidung nicht benutzt werden kann.

Zur Unterscheidung des Cacaofettes von thierischem Fett giebt Verfasser die Behandlung mit Aether nach Björklund als durchaus unfehlbar an.

3. Amylum.

Die mit Petroläther entfettete und mit 80% Weingeist ausgezogene Cacao behandelt Verfasser mit 6% alkoholischer Kalilauge, wäscht nach 24 stündiger Digestion zuerst mit Alkohol, dann mit destillirtem Wasser bis zum farblosen Abfließen der Flüssigkeit.

Den Rückstand kocht er mit Schwefelsäure bis zum völligen Verschwinden des Amylum, bestimmt den gebildeten Zucker und berechnet hieraus das Amylum. Es ergibt sich, dass auch der Amylumgehalt ein viel zu constanter ist, um zur Unterscheidung benutzt werden zu können.

Von Wichtigkeit ist es allerdings, wo es darauf ankommt, eine Chocolate als gut und unverfälscht zu kennzeichnen. Der Amylumgehalt darf in einer Chocolate (nach Abzug des Zuckergehaltes) nicht über 7% betragen, steigt er höher, so kann man mit Sicherheit auf einen Zusatz von anderen Stärkearten schließen, die man dann unter dem Mikroskop erkennen kann.

Wie schon oben gesagt, behandelt Verfasser die Cacao nach dem Entfetten mit Weingeist, er erhält dadurch verschiedenen gefärbte Tincturen und versucht deshalb aus dem Ver-

halten derselben gegen Reagentien Unterscheidungsmerkmale zu ziehen. Da ihn hierbei vielfach die Anwesenheit des Weingeist stört, so bereitet er sich wässerige Auszüge und kommt bei diesen zu folgenden Resultaten:

Die ersten Tropfen Schwefelsäure bringen in der Flüssigkeit eine Farbenveränderung hervor: man gehe zu II. über.

I. Die ersten Tropfen der Säure bringen keine Veränderung hervor. Carracas, Puerto Cabello, Surinam.

1. Man setze zu einer neuen Portion der Lösung schwefelsaures Kupferoxyd:

a) Die Flüssigkeit färbt sich unter Trübung mehr blau, beim Kochen grün unter Abscheidung blauer Flöckchen: Carracas.

b) Die Flüssigkeit färbt sich grün, blauer Niederschlag, beim Kochen die Flöckchen mehr braun: Puerto Cabello, Surinam.

2. Man füge einer neuen Portion Salpetersäure hinzu.

a) Keine Reaction: Surinam.

b) Lebhafter, mehr gelb werdend: Puerto Cabello.

II. Die Flüssigkeit wird nach Zusatz der ersten Tropfen Säure mehr oder weniger lebhaft himbeerroth, nach Zusatz der ganzen Portion Säure trübbraun, endlich schwarzbraun.

1. Man versetzt mit salpetersaurem Silberoxyd:

a) weisse Fällung: Para, Guajaquil, Trinidad.

b) grauvioletter Niederschlag: die Flüssigkeit, in der er suspendirt, ist:

α) farblos: Domingo.

β) röthlich: Bahia.

c) blau violette Flocken in rosa gefärbter Flüssigkeit: Martinique.

2. Wieder eine neue Portion versetzt man mit neutralem essigsaurem Bleioxyd:

a) hellbräunliche Flöckchen, Flüssigkeit röthlich: Para.

b) weisse Flöckchen, Flüssigkeit farblos: Guajaquil, Trinidad.

3. Man versetze mit Zinnchlorür: rosa Niederschlag, Flüssigkeit ebenso gefärbt.

a) beim Kochen heller werdend: Guajaquil.

b) beim Kochen schwach violett werdend: Trinidad.

4. Albuminate.

Mehrere Analysen ergaben, dass der Gehalt an Albuminat nicht von Bedeutung ist, da er bald hoch, bald niedrig ist und zwar in Saamen von gleicher Güte.

5. Asche.

Verfasser findet, dass der Aschengehalt aller Sorten ziemlich gleich ist, dass aber die Schaaalen bedeutend mehr Asche geben als die Cotyledonen. Nach Anführung der Analysen von Zedeler, Letelier und Wanklin macht Verfasser darauf aufmerksam, dass man bei Beurtheilung einer Chocolate den Aschengehalt beachten müsse; denn gehe er über 4 % hinaus, so sei eine Verfälschung mit Cacaoschaalen anzunehmen.

Zum Schluss resumirt Verfasser die Resultate seiner Arbeit und fasst dieselben in folgende Sätze zusammen:

Die qualitativen und quantitativen Verhältnisse lassen sich höchstens zur Unterscheidung der reinen Drogue benutzen, bei Gemischen, wie Chocolate, sind sie nicht zu verwerthen.

Für die Beurtheilung einer Chocolate sind folgende Punkte von Bedeutung:

Der Aschengehalt darf nicht viel über 3 % betragen. (Nach Abzug des Zuckergehaltes).

Der Fettgehalt darf nicht unter 40 % fallen. (Nach Abzug des Zuckergehaltes).

Der Amylumgehalt darf nicht über 7 % betragen.

Normal-Aräometer nach Hirsch und Zorn.

Von C. Schneider, Apotheker in Sprottau.

Der Mangel eines zuverlässigen Aräometers veranlasste mich im Frühjahr 1875 mit den Herrn W. J. Rohrbeck in Berlin in Verbindung zu treten, welche mir ein nach meinen Angaben, die sich auf die von Hirsch (Prüfung der Arzneimittel S. 11 — 13) veröffentlichten Erfahrungen stützten, gefertigtes Aräometer zu liefern versprochen. Dasselbe wurde auch Anfangs September desselben Jahres fertig, und unterscheidet sich von dem neuesten durch Zorn hergestellten durch eine schlankere Form und grössere Leichtigkeit der Spindeln nicht nur, sondern in letzter Beziehung auch des Gewichtssatzes, welcher von 0,0100 abwärts aus Platin besteht.

Das Instrument stellte sich aber hinsichtlich seiner Genauigkeit nur meinen bis dahin benutzten zweispindligen Apparaten an die Seite, welche, der eine von Warmbrunn und Quilitz, der andere von Rohrbeck nach demselben Prinzip hergestellt waren.

Das Hirsch-Zorn'sche Normal-Aräometer stellt aus diesem Grunde das Rohrbeck'sche dreispindlige Instrument in den Schatten.

Um zu beweisen, dass das Zorn'sche Instrument den Namen eines Normal-Aräometers mit vollem Rechte führen darf, gestatte ich mir einen Vergleich der mir zu Händen befindlichen vier Sätze Gewichts-Aräometer des Nicholson'schen Prinzipes.

	Zweispindler.		Dreispindler.	
	a) Warmb. u. Qu.	b) Rohrb.	c) Rohrb.	d) Zorn.
1. Gewicht d. leicht.				
Spindel entspr.	21,0180	20,5850	9,6230	26,005
dem spec. Gew.				
einer Flüssigk. v.	0,7006	0,686166	0,6415	0,650125
2. Gewicht d. schwer.				
Spindel entspr.	36,0225	34,7720	15,106	40,009
dem spec. Gew.				
einer Flüssigk. v.	1,20075	1,159066	1,0070	1,00025

	Zweispindler.		Dreispindler.	
	a) Warmb. u. Qu.	b) Rohrb.	c) Rohrb.	d) Zorn.
3. Gew. d. schwerst.				
Spindel entspr.	—	—	18,690	56,013
dem spec. Gew.				
einer Flüssigk. v.	—	—	1,246	1,40032
4. Verhältn. d. Gew.				
d. Spind. zueinand.	1:1,713.	1:1,689.	1:1,569.	1:1,538
			:1,942	:2,1539

	Zweispindler.		Dreispindler.	
	a) Warmbr. u. Qu.	b) Rohrb.	c) Rohrb.	d) Zorn.
5. Gewichtsstücke bezeichnet mit:				
0,0005 wogen:	fehlt	fehlt	fehlt	0,020
0,0010 „	0,030	0,030	0,015	0,040
0,0020 „	fehlt	0,0585	0,030	0,080
0,0030 „	0,090	fehlt	0,045	fehlt
0,0040 „	0,120	„	0,060	„
0,0050 „	fehlt	0,1470	0,075	0,201
0,0070 „	0,2130	fehlt	fehlt	fehlt
0,0080 „	0,2385	„	„	„
0,0100 „	0,2970	0,2930	0,150	0,401
0,0160 „	0,4800	fehlt	fehlt	fehlt
0,0200 „	fehlt	0,5840	0,300	0,801
0,0300 „	0,9010	0,8360	0,450	fehlt
0,0400 „	1,1990	1,2150	fehlt	„
0,0500 „	fehlt	fehlt	0,750	2,0010
0,0800 „	2,3990	2,3900	fehlt	fehlt
0,1000 „	fehlt	fehlt	1,500	4,0010
0,1500 „	4,5015	4,3900 (!)	fehlt	fehlt
0,200 „	fehlt	fehlt	3,000	8,0015
0,300 „	8,9990	8,7740!	4,500	fehlt
0,600 „	18,0130	fehlt	fehlt	fehlt.

Ein einziger Blick auf diese Zahlen genügt, um zu sehen, dass die Gewichte der Dreispindler am genauesten gearbeitet sind, die kleinen Abweichungen der Zorn'schen um 1—1,5 Millig. können kaum in Betracht kommen. Das

Zorn'sche Instrument hat dafür den grösseren Vorthail einer geringeren Anzahl von Gewichtsstücken, nemlich deren nur 9, und geht dabei bis in die vierte Decimalstelle hinab.

Bei gelegentlichem practischen Gebrauche gezogene Vergleiche dieser Instrumente ergaben folgendes Resultat:

	Temp.	Zweispindler.		Dreispindler.	
		W. u. Q.	Rohrb. 2 sp.	Rohrb. 3 sp.	Zorn.
1. Acid. acetic.					
dil.	17 $\frac{1}{2}$ C.	1,0410	1,0395	1,0400	1,0395
2. Aether	14 ⁰	0,7280	0,7265	0,7290	0,7255
3. Chloroform	14 ⁰	1,5030	1,5000	1,4980	1,5030
4. Glycerin	14 ⁰	1,2340	1,2360	1,2350	1,2350
5. Liq. Ammon.					
acet.	14 ⁰	1,0320	1,0335	1,0320	1,0320
6. Liq. Ammon.					
caust.	16 $\frac{1}{2}$ ⁰	0,960	0,961	0,960	0,960
7. Liq. ferri ses-					
quichl.	14 ⁰	1,4920	1,4900	1,4850	1,4920
8. Derselbe ge-					
stellt	14 ⁰	1,4810	1,4780	1,4800	1,4840
9. Liq. ferr. sulf.					
oxyd.	14 ⁰	1,313	1,315	1,316	1,314
10. Liq. Kali acet.	17 ⁰	1,176	1,176	1,176	1,175
11. Spiritus	17 ⁰	0,8290	0,8290	0,8310	0,8285
12. Spiritusaether.	17 $\frac{1}{4}$ ⁰	0,8075	0,8065	0,8100!	0,8065

Ich bin zu der Ueberzeugung gelangt, dass es bei der Herstellung dieser Apparate ganz wesentlich auf die richtige Gestalt und das Volumen, noch mehr aber auf die Uebereinstimmung der Form und des Volums des Spindelsatzes ankommt, und dieses Problem ist ohne allen Zweifel Seitens des Glaskünstlers Zorn gelöst worden. Die Richtigkeit meiner Ansicht leite ich aus den Abweichungen her, welche in den Verhältnissgewichtszahlen der einzelnen Gewichtsstücke innerhalb jeden Satzes durch die von mir vorgenommenen Wägungen sich ergeben haben, und offenbar

nicht zufällig, sondern zur Correctur der mangelnden Uebereinstimmung in Form und Volumen des Spindelsatzes absichtlich herbeigeführt wurden. Die Gewichte, welche dem Rohrbeck'schen Dreispindler beigegeben sind, zeigen, wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, ganz genaue Uebereinstimmung ihrer Verhältnissgewichtszahlen; die dem Apparate anhaftenden Mängel sind daher allein in der mangelnden Uebereinstimmung der Form und des Volums der drei Spindeln zu suchen.

Ich muss daher aus voller Ueberzeugung dem Hirsch-Zorn'schen Normal-Aräometer den ersten Platz unter allen bis jetzt existirenden Instrumenten zur Bestimmung des spec. Gewichtes von Flüssigkeiten einräumen. Mängel, welche sich leicht abstellen lassen, wie die zu grosse Enge des Cylinders, die bei sehr dicken (Glycerin) und specifisch sehr schweren Flüssigkeiten (Acid. sulfuric.) störend wirkt, lassen sich leicht nachträglich corrigiren; ebenso der Fehler, dass die kleineren Gewichte (von 0,0200 abwärts) aus Argentan, und nicht aus Platin gefertigt wurden, der in so fern gefährlich ist, als das Hineinfallen eines Gewichtes in eine differente Flüssigkeit nicht nur diese verdirbt, sondern auch die Genauigkeit des Gewichtssatzes beschädigt.

Die von Herrn Apotheker Jassoy angerathenen, zur Vermeidung dieses Uebelstandes auf den Cylinder zu deckenden Hartgummi-Platten erscheinen mir desshalb nicht ganz practisch, weil eine öftere Reinigung und Abtrocknung derselben die Arbeit bedeutend zeitraubender macht. — Dem im Ganzen seltenen Vorkommniss des Hineinfallens von Gewichtsstücken ist am besten durch deren Anfertigung aus Platin vorgebeugt, da ausserdem die Gewichte hierdurch viel kleiner werden.

Ueber bleihaltigen Spiritus Formicarum.

Von A. Geheeb, Apotheker in Geisa.

Seit Jahren beziehe ich Spiritus Formicarum aus einem renommirten Droguengeschäfte als ein stets vorzügliches,

den Anforderungen der Pharmacopöe vollkommen entsprechendes Präparat. Da wurde mir jüngst ein Recept überbracht, lautend: Liniment. saponat. jodat. 50,0, Spirit. Formicar. 40,0. Zu meiner nicht geringen Ueberraschung entstand, bei Vermischung der beiden Flüssigkeiten, ein reichlicher citrongelber Niederschlag! Ich erinnere mich nicht, bei früheren Anfertigungen derselben Mischung eine solche Erscheinung beobachtet zu haben. Wie gross aber war mein Erstaunen, als sich dieser gelbe Niederschlag als Jodblei erwies! — Der verwendete Spiritus Formicarum, erst vor Kurzem aus obigem Droguengeschäfte bezogen, zeigte sich als stark bleihaltig, indem er durch Schwefelwasserstoff sofort geschwärzt wurde und reichliches Schwefelblei absetzte. — Nur einmal finde ich in der mir augenblicklich zugänglichen Literatur eine solche Verunreinigung des Spirit. Formicar. erwähnt. In seinen „Verunreinigungen der Arzneimittel“ berichtet Prof. H. Ludwig im Archiv d. Pharm., Band 132, S. 266, Folgendes: „In einer Apotheke waren die Blasengeräthschaften zur Bereitung der destillirten Wässer sehr mangelhaft, namentlich das Kühlrohr, welches von bleireichem Zinn gefertigt war; in Folge dessen waren bleihaltig geworden alle destillirten Wässer und Spiritus Formicarum war so bleireich, dass aus 6 Unzen desselben durch Fällung mit verdünnter SO_3 , Glühen des Niederschlages mit Na_2O , CO_2 auf Kohle, Bleikügelchen erhalten werden konnten. (Sept. 1863).“ —

Ich habe aus circa 60 g. Ameisenspiritus reichlich Bleikörnchen erhalten!! — Bei der stellenweise noch grossen Verwendung des Spirit. Formicar. als Hausmittel, namentlich auf dem Lande, erscheint ein Bleigehalt desselben in hohem Grade bedenklich und es wäre sehr zu wünschen, obige Notiz möchte dazu beitragen, dass genanntes Präparat bei den Apothekenrevisionen auch auf Bleigehalt geprüft und diese Prüfung von der neuen Pharmacopöe einst vorgeschrieben werde.

Darstellung und Aufsuchung der Aminbasen durch Herstellung ihrer Alaune.

Von W. Kirchmann, Apotheker in Garding.

Im Anschluss an meine Mittheilung im Septemberheft 1876 des Archivs p. 209 theile ich heute mit; dass meine ferneren Arbeiten in mir die Ueberzeugung wachgerufen, dass zur Darstellung und Auffindung aller natürlich vorkommenden Amine es keine bessere Methode giebt, als die in meinem bezeichneten Referat beschriebene Extraction des Rohmaterials bei c. 100° C. mit Kohlensäure und die Fixirung derselben in der brillanten Krystallform der Alaune.

Vor Kurzem behandelte ich 60 g. trockne Früchte von *Heracleum asperum*, dieselben wurden zerquetscht, mit überschüssiger Sodalauge angefeuchtet, in der Siedehitze mit Kohlensäure extrahirt; die Kohlensäure hatte beim Austritt aus dem Apparat ätherisches Oel und eine Aminbase aufgelöst, gab die Aminbase an mit H^2SO^4 gesäuertes Wasser ab und behielt das ätherische Oel, in diesem Falle wohl Octylcapronat und Acetat, bei sich und entführte dasselbe in die Luft. — Die saure Lösung des schwefelsaurenamins wurde mit Thonerdehydrat übersättigt, filtrirt, durch Verdampfen bis zum Krystallhäutchen eingeengt und erzielte ich im ersten Anschuss 2—3 g. Alaun, dessen Alkalitpe durch eine Aminbase ausgefüllt war. — Der Alaun wurde mit Wasser gelöst, Natronlauge bis zur Ausfüllung der Thonerde zugesetzt und mit Chloroform die reine Base gesammelt. Dieselbe war nach dem Verdunsten des Chloroforms als ein nicht leicht krystallisirbares Fluidum von ganz coniinartigem Geruch vorhanden. Die Chlorverbindung krystallisirte zwar in Nadeln, war aber leicht zerfliesslich.

Mit Chloroform und alkoholischer Aetznatronlösung gab die Basis nicht den charakteristischen Geruch der Carbylamine; also ein Monamin ist die *Heracleumbase* nicht.

Zu genaueren Bestimmungen sowohl als auch zur Herstellung grösserer Mengen des Alauns, der jedenfalls auch in diesem Falle die constanteste Verbindung ist, fehlt es mir

an Rohmaterial, was auch für meine z. Z. rein hodegetischen Ziele nebensächlich ist.

Fruct. anethi graveolentis gaben ebenso behandelt eine reiche Ausbeute eines Aminalaunes.

Notiz über den Geschmack der Heracleumarten.

Von Demselben.

Bei einer Verarbeitung der Saamen von *Heracleum asperum* entwickelte sich ein penetranter Hopfengeruch, es interessirte mich desshalb sehr, weil ein Herr Dr. Reimers mir mittheilte, dass vor 25 Jahren in der Wismarer Gegend die Bierbrauer *Heracleum Sphondilium* hätten sammeln lassen, als Zusatz zum Bier.

Die relative Empfindlichkeit der Carbol- und Salicylsäurereactionen.

Von Prof. Aug. Almén in Upsala.

(Aus den Upsala Läkareförenings Förhandlingar. Bd. XI. H. 5 mitgetheilt von Th. Husemann.)

Bei einer pharmaceutisch-chemischen Vorlesung über *Solutio Acidi phenylici*, deren Eigenschaften und Erkennung schien mir eine Reaction auf Phenol, empfindlicher als die gewöhnliche mit Eisenchlorid, ein dringendes Bedürfniss zu sein, weil der Gebrauch von Phenol nunmehr allgemein ist und das Mittel ausserdem toxikologisches Interesse hat. Die Zeit erlaubte mir nicht in der periodischen Literatur die neuesten Reactionen aufzusuchen, sondern ich begnügte mich damit, das Verhalten einer verdünnten Phenollösung zu den Reagentien zu prüfen, welche fertig auf dem Brette standen. Dabei fand ich, dass man mit Millon's Reagens auf eine einfache und sichere Art Phenol erkennen konnte, sogar bei einer Verdünnung mit Wasser weit über die Grenze hinaus, wo der Nachweis des Phenols mit andern Reagentien aufhört.

Fortgesetzte Versuche zeigten sodann, dass dieselbe Reaction gleich brauchbar bei Prüfung auf Salicylsäure war, und da ich schon 1869 die Anwesenheit einer abnormen Menge Phenol in Menschenurin nach äusserlichem Gebrauche von Carbolsäure darlegte und Millon's Reagens sich ungleich empfindlicher als andere beim Aufsuchen von kleinen Spuren Phenol zeigte, versuchte ich, ob man nicht hiermit die Anwesenheit von irgend einem phenolbildenden Stoffe im normalen Menschenurin nachweisen könne, was sogleich mit dem besten Erfolge gekrönt wurde. Auch im Blute bei Pferden und Ochsen kommt ein Stoff vor, welcher bei dieser Reaction sich auf die gleiche Art wie Phenol verhält.

Wegen der beabsichtigten Veröffentlichung meiner mündlichen Mittheilung hierüber im ärztlichen Vereine war ich gezwungen, die Literatur dieses Stoffes weiter nachzusehen, wobei ich fand, dass die Frage über das Vorkommen eines phenolbildenden Stoffes im Urin und auch im Blutserum vielen Untersuchungen unterzogen wurde und ein bedeutend erhöhtes Interesse wach rief, ebenso dass einige Reactionen auf Phenol in den letzten Jahren in Gebrauch kamen, mit welchen ich nicht vertraut war. Alles dies veranlasste mich, über deren relative Empfindlichkeit Vergleiche anzustellen, welche im Folgenden mitgetheilt werden, in der Hoffnung, hierdurch eine Anleitung bei Untersuchungen über die Anwesenheit des Phenols zu geben, wobei die neue Reaction mit Millon's Reagens, welche an Empfindlichkeit weit die vorher bekannten Reactionen übertrifft, am meisten anwendbar sein dürfte.

Zunächst dürfte die Erklärung mitgetheilt werden, dass ein und dieselbe Phenol- oder Carbolsäure (Acidum phenylicum Calverts Sorte I.), welche bei genauer Prüfung besonders rein befunden wurde, obgleich sie unter Verwahrung wie gewöhnlich eine rothe Farbe annahm, zu allen vergleichenden Versuchen benutzt wurde. Zwei andere Sorten von Carbolsäure aus deutschen Fabriken verhielten sich übrigens ebenso, wurden jedoch nicht zu quantitativen Vergleichen angewendet.

Da man gewöhnlich Phenol im Urin und andern Mischungen, welche nicht unmittelbar auf Phenol geprüft werden können, im Destillate nach Zusatz von starken Mineralsäuren sucht, so habe ich auch diesen Vergleich zwischen der relativen Empfindlichkeit der verschiedenen Reactionen mit Lösungen des oben erwähnten Phenols in destillirtem Wasser angestellt, wobei 1 Gramm Acidum phenylicum in 1 Liter destillirtem Wasser gelöst wurde, wovon sodann durch Verdünnung mit mehr destillirtem Wasser andere Lösungen von angegebener Stärke bereitet wurden.

I. Phenolreaction mit Eisenchlorid.

Eine verdünnte Phenollösung giebt bekanntlich mit Eisenchlorid eine schöne violette Farbe, welche dauernd anhält, wenn das Phenol rein ist. Von einer Eisenchloridlösung aus 1 Th. krystallisirtem Salz auf 19 Th. Wasser wurde sehr wenig, 1 bis 2 Tropfen und noch weniger, bei sehr starker Verdünnung bei jedem Versuche, welcher im gewöhnlichen Proberohr mit ungefähr 20 Cc. Phenollösung ausgeführt wird, angewendet. Ein grösserer Ueberschuss von Eisenchlorid schadet der Reaction und kann die Farbe zerstören, was auch bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure oder Ammoniak geschieht. Versuche, vermittelst Schütteln der gefärbten Lösung mit Aether die Farbe zu fixiren und die Empfindlichkeit der Reaction zu vermehren, missglückten.

In Hinsicht auf die Empfindlichkeit der Reaction mag erwähnt werden, dass bei Prüfung von ungefähr 20 Cc. Phenollösung eine schöne dauerhafte und intensiv violette Farbe mit 1 Th. Phenol auf 1000 Th. destillirtem Wasser erhalten wurde, eine ebenfalls sichere und deutliche Reaction mit 1 auf 2000, eine Andeutung auf Violett bei 1 Phenol auf 3000 Wasser, dahingegen konnte keine Spur von Phenol mit Eisenchlorid bei einer Verdünnung von 1 Th. auf 4000 nachgewiesen werden. Als Grenze für die Empfindlichkeit dieser Reaction dürfte deshalb 1 Th. Phenol auf 3000 Wasser anzugeben sein.

II. Phenolreaction mit Ammoniak und unterchlorigsaurem Natron.

Wird eine ammoniakalische Phenollösung mit unterchlorigsaurem Natron erwärmt, so erhält man eine intensiv blaue und auch dauerhafte Farbe, welche bei Zusatz von Säure roth wird und durch Alkalien ihre frühere Farbe zurückbekommt. Entwickelt sich freies Chlor bei Zusatz von Säure und besonders, wenn die Lösung warm ist, so wird die Farbe zerstört. Findet sich viel Phenol, z. B. $\frac{1}{1000}$, so kann die Menge des Ammoniaks und unterchlorigsauren Natrons recht bedeutend wechseln, ohne dass die Reaction besonders davon leidet. Sind die Phenollösungen dagegen sehr verdünnt, so muss die Reaction mit Umsicht ausgeführt werden, wobei Mangel an Ammoniak viel schädlicher als ein Ueberschuss ist, während dagegen ein Ueberschuss an unterchlorigsaurem Natron schädlich wirkt und die Reaction ganz zerstören kann. Die besten Resultate sind mit sehr verdünnten Phenollösungen bei Zusatz von ungefähr 10 Tropfen Ammoniak von 10% NH^3 erreicht worden.

Diese Reaction wird nebenher von Neubauer in Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chemie 10. 102 erwähnt und im folgenden Jahrgange mehr im Detail nach Salkowski referirt, welcher Chlorkalk und Ammoniak benutzt, wovon $\frac{1}{4}$ vom Volumen der Phenollösung angewendet wurde, welches jedoch wieder bei stark verdünnter Lösung und Gebrauch von unterchlorigsaurem Natron zu viel zu sein scheint. Nach Salkowski wird bei vorsichtig ausgeführter Reaction eine sehr starke Blaufärbung bei $\frac{1}{4000}$ erhalten, während absolut keine Reaction mit Eisenchlorid bei $\frac{1}{2000}$ entsteht. Mit Eisenchlorid erhielt ich dagegen eine freilich sehr schwache, aber sehr deutliche Reaction mit $\frac{1}{3000}$, während ich mit Ammoniak und unterchlorigsaurem Natron $\frac{1}{5000}$ Phenol nachweisen konnte.

Von unterchlorigsaurem Natron wurde eine ziemlich concentrirte Lösung angewendet, aus Chlorkalk durch Reiben mit Wasser, Filtriren, Fällern mit kohlensaurem Natron und neuem Filtriren, nachdem die voluminöse Fällung von kohlen-

saurem Kalk gering und krystallinisch wurde, bereitet. Zu jeder Probe auf Phenol wurde hiervon ganz wenig angewendet; 3—5 Tropfen, weil ein Ueberschuss davon, z. B. 10—20 Tropfen bei verdünnten Phenollösungen schädlich wirkt; die Farbe wird dann blaugrün, schmutzig gelb und verschwindet bald, ja bei sehr verdünnten Phenollösungen bleibt sie ganz aus und die Reaction missglückt. Nach Zusatz von unterchlorigsaurem Natron wird die Mischung bis zum Aufkochen erhitzt, wo dann die blaue Farbe gewöhnlich sogleich hervortritt, obgleich ihre Intensität nach einiger Zeit bedeutend vermehrt wird. Sind die Lösungen äusserst verdünnt, so tritt die blaue Farbe erst mehrere Stunden nach dem Erhitzen hervor, ja bisweilen erst am folgenden Tage.

Hinsichtlich der Empfindlichkeit der Reaction mag erwähnt werden, dass bei Anwendung von ungefähr 20 Cc. zu jeder Probe besonders schöne Reactionen bei einer Verdünnung von $\frac{1}{1000}$ und $\frac{1}{5000}$ Phenol erhalten wurden. Viel schwächere Reactionen, aber doch nach einiger Zeit ziemlich schöne blaue Farben zeigten sich bei Verdünnungen von $\frac{1}{10000}$ und $\frac{1}{15000}$ Phenol. Bei Verdünnungen von $\frac{1}{20000}$ und $\frac{1}{30000}$ wurde im Anfange keine Farbenveränderung wahrgenommen, aber schon 15 Min. nach Erhitzen erschien die Farbe längs des Proberohrs deutlich grünblau und wurde dies nachher noch mehr. Keine Reaction oder Farbenveränderung erschien lange Zeit bei $\frac{1}{40000}$ und $\frac{1}{50000}$ Verdünnung, aber nach 24 St. hatte auch diese Probe eine freilich schwache, aber deutlich und leicht erkennbare blaue Farbe angenommen. Mit $\frac{1}{60000}$ missglückte die Reaction und dürfte $\frac{1}{50000}$ die grösste Verdünnung von Phenol sein, welche mit dieser Reaction wiedererkannt werden kann, obgleich dieselbe auch bei dieser grossen Verdünnung bisweilen missglückt. Dieselbe Reaction, aber ohne Erwärmung ausgeführt, indem die Phenolmischung im offenen Spitz- oder Weinglase in Berührung mit der Luft gelassen wurde, gab erst nach längerer Zeit eine mehr oder minder stark blaue Farbe und mit sehr verdünnten Phenollösungen trat diese erst nach 1—2 Tagen ein. Die Empfindlichkeit war etwas schwächer als die vorher

angegebene, weshalb ich vorziehe, die Prüfung mittelst Erwärmung auszuführen, wobei das Resultat jedoch nicht sogleich beurtheilt werden darf, sondern die Mischung erst einige Zeit stehen bleiben muss.

III. Phenolreaction mit Anilin und unterchlorigsaurem Natron.

In der *Revue méd. de l'Est* 1874. 10. p. 359 hat Jacquemin seine jetzt bereits in viele andere Zeitschriften übergegangene Carbolsäurereaction angegeben, welche auf der Ueberführung von Phenol in erythrophenylsaures Natrium beruht. Wird Carbolsäure mit ihrem gleichen Gewicht Anilin und sodann unterchlorigsaurem Natron versetzt, so erhält man eine dunkelblaue, reine und beständige Farbe, welche von Säuren roth und bei Sättigung mit Alkali blau wird. Die Reaction wird als äusserst empfindlich bezeichnet und sollen verschiedene organische Stoffe, wie Spiritus, Fett u. s. w. derselben nicht schaden.

Gegen die Reaction wird eingewendet, dass das Anilin allein, auch ohne Zusatz von Phenol von unterchlorigsaurem Natron blau gefärbt wird. Ebenso geben sehr verdünnte Anilinslösungen bekanntlich mit unterchlorigsaurem Natron violette Farbe, welche bald schmutzig gelb und zerstört wird. Ohne sonderliche Schwierigkeit kann man desshalb im gewöhnlichen Falle und wenn die Phenollösung nicht ausserordentlich verdünnt ist, die unechte Anilinfarbe von der echten reinen blauen Phenolfarbe, welche übrigens von Säuren roth und von Alkalien blau wird, unterscheiden. Wird indessen ganz wenig unterchlorigsaures Natron angewendet, und dies ist nothwendig, wenn die Reaction mit sehr verdünnten Phenollösungen glücken soll, so nehmen Phenol und Anilin einerlei Farbe an und kann es $\frac{1}{2}$ — 2 Stunden währen, ehe die blauviolette Farbe des Anilins verschwunden ist, während die schmutziggelbe noch 24 Std. zurückbleiben kann, welches alles unstreitbar wesentlich die Anwendbarkeit und den Werth der Reaction verringert. Ein Ueberschuss an unterchlorigsaurem Natron ist bei dieser wie bei der vorhergehenden Reac-

tion schädlich und habe ich mit 3—4 Tropfen die besten Resultate erhalten. Die Versuche habe ich im Spitzglase mit 30—40 Cc. ausgeführt. Wenn die Mischung nicht umgerührt, sondern nach Zusatz von unterchlorigsaurem Natron in Ruhe gelassen wird, beginnt die blaue Farbe bei starker Phenolverdünnung nach oben zu auf der Oberfläche und verbreitet sich sodann langsam nach unten. Die Reaction ist übrigens bei starker Verdünnung etwas verwickelt und launenhaft. Mit Hinsicht auf die Empfindlichkeit mag erwähnt werden, dass es bisweilen nach 5—24 Std. glückt, eine schwache Farbe bei Verdünnung von $\frac{1}{50000}$ und $\frac{1}{60000}$ Phenol zu erhalten. Obgleich die Probe also etwas empfindlicher als die vorhergehende mit Ammoniak und unterchlorigsaurem Natron sein dürfte, ziehe ich doch die letzterwähnte als weniger tückisch und weit sicherer vor.

IV. Phenolreaction mit Bromwasser.

Bekanntlich hat Landolt gezeigt, dass ein Ueberschuss von Bromwasser auch in verdünnter Phenollösung eine krystallinische Fällung von Tribromphenol giebt, welche Reaction seither viel angewendet wurde, nicht bloss beim Aufsuchen von Phenol, sondern auch zu seiner quantitativen Bestimmung. In Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. XI. p. 92 wird die Reaction erwähnt und auch die Notiz mitgetheilt, dass unbedeutende Niederschläge in Alkalien sich lösen, ohne dass sie aufs Neue mit Chlorwasserstoffsäure gefällt werden, worin die Fällung löslich ist, wesshalb auch stark saure Flüssigkeiten vor der Prüfung auf Phenol beinahe neutralisirt werden müssen. Die Reaction wird als so empfindlich bezeichnet, dass eine sehr deutliche Trübung bei $\frac{1}{44000}$ Verdünnung entstehe, bei $\frac{1}{55000}$ tritt freilich keine Trübung ein, aber nach einigen Stunden erscheint eine krystallinische Fällung, welche auch bei $\frac{1}{57000}$ Phenol gebildet wird.

Bei meinen Versuchen wurden etwa 20 Cc. der verdünnten Phenollösung mit so viel concentrirtem Bromwasser versetzt, dass die Mischung eine stark rothgelbe und dauerhafte Bromfarbe annahm. Bei einer Verdünnung von einem

Theil Phenol auf 5000, 10000, 15000 und 20000 Th. dest. Wasser wurde die Mischung alsbald milchigtrübe und diese Trübung verwandelte sich in wenigen Minuten in einen weissgelben, krystallinischen, gewöhnlich glänzenden Niederschlag. Bei $\frac{1}{30000}$ Phenol war der Niederschlag ganz unbedeutend, mehr opalisirend und verschwand beim Umschütteln, um kurz darauf wieder als feiner, beim Umschütteln glänzender Niederschlag aufzutreten. Fast genau so war das Aussehn bei $\frac{1}{40000}$, und bei $\frac{1}{50000}$ trat nach $\frac{1}{2}$ Stunde ein geringeres, aber gröberes krystallinisches Präcipitat auf. Bei $\frac{1}{60000}$ wurde nach 24 Std. ebenfalls eine höchst geringe Fällung, welche unter dem Mikroskop leicht als Tribromphenol zu identificiren war, erhalten. Bei einer stärkeren Verdünnung trat die Reaction auf Phenol nicht einmal nach 2 bis 3 Tagen auf.

Der Niederschlag von Tribromphenol bietet unter dem Mikroskope bei starker Vergrösserung so charakteristische Formen, dass er leicht identificirt werden kann, zumal wenn er sich langsam in Lösungen von $\frac{1}{30000}$ oder darüber bildet. In concentrirten Lösungen besteht das Präcipitat aus äusserst kleinen Krystallen, gewöhnlich feinen, oft zu Sternen vereinigten Nadeln. Nach 24 Std. gehen auch diese nicht selten in diejenigen Formen über, welche für das Tribromphenol charakteristisch sind, wenn es langsam aus stark verdünnten Lösungen krystallisirt. Die Krystalle bilden dann lange Nadeln oder Tafeln, an beiden Enden zugespitzt und sehr oft in der Mitte mit einem Kreuz oder einem liegenden \times versehen, welches ihnen ein höchst eigenthümliches Aussehen verleiht, das gleichzeitig an Benzoësäure und phosphorsaure Ammoniakmagnesia erinnert.

Als Grenze für die Entdeckung des Phenols mit Landolt's Reaction kann $\frac{1}{60000}$ angegeben werden. Der Niederschlag von Tribromphenol bildet sich jedoch bei dieser Verdünnung erst nach längerer Zeit, z. B. nach 24 Std., aber andererseits weist die mikroskopische Untersuchung des Präcipitats gerade hier die schönsten und am meisten charakteristischen Krystallformen auf. Unstreitig ist diese Phenolreaction

eine der einfachsten und empfindlichsten, weit besser als die vorher erwähnten, und ausserdem bietet dieselbe einen andern, sehr wesentlichen Vortheil darin, dass die Beschaffenheit und die Menge des Niederschlages bei einiger Uebung eine approximative Schätzung des grösseren oder geringeren Phenolgehalts der Lösungen gestattet.

V. Phenolreaction mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und einer Spur salpetriger Säure.

In Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chem. B. XI. p. 173 hat Plugge eine neue Phenolreaction mitgetheilt. Die Ausführung wird nicht im Detail angegeben, sondern nur bemerkt, dass wenn Carbolsäure mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gekocht werde, die Flüssigkeit sich intensiv roth färbe, wobei jedoch die Anwesenheit einer Spur salpetriger Säure nothwendig sei, aber ja nicht mehr, weil sonst die Reaction wieder undeutlich werde. Ich habe diese Reaction auf die Weise angestellt, dass ich die Carbolsäurelösung mit wenig salpetersaurem Quecksilberoxydul kochte und hierauf eine Spur salpetriger Säure hinzufügte, sei es als Untersalpetersäure mit Wasser, sei es als geringe Menge salpetrigsaures Kali, welches dazu sich zweckmässiger eignete. Phenollösungen von $\frac{1}{5000}$ gaben eine rothe Flüssigkeit, mit $\frac{1}{10000}$ wurde nur eine gelbrothe Farbe erhalten, während $\frac{1}{15000}$ und $\frac{1}{20000}$ nur unsichere und zweideutige Reactionen lieferten. Plugge giebt an, eine sehr deutliche Farbe bei $\frac{1}{60000}$ und hin und wieder noch eine bemerkbare bei $\frac{1}{200000}$ erhalten zu haben. Die von mir angewendete salpetersaure Quecksilberoxydul-lösung war aus reinem salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches frei von Oxyd war, bereitet und lange mit metallischem Quecksilber am Boden der Flasche aufbewahrt. Eine grössere Empfindlichkeit als circa $\frac{1}{15000}$ gelang mir niemals zu constatiren und selbst bei grösserem Phenolgehalt der Lösung missglückte die Reaction öfters.

VI. Phenolreaction mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und einer Spur salpetriger Säure.

Diese Reaction habe ich als eine vorzüglich gute erkannt. Ich wende sie auf fast dieselbe Weise an, wie L. Meyer Hoffmann's Reaction auf Tyrosin, so nämlich, dass die Phenollösung mit möglichst neutraler salpetersaurer Quecksilberoxydlösung (wie solche zum Titriren des Harnstoffs angewendet wird, und frei von salpetriger Säure) gekocht und dann mit einer sehr verdünnten Lösung rauchender Salpetersäure oder salpetrigsauren Kalis, welche vorsichtig und tropfenweise hinzugefügt wird, versetzt wird. Beim Kochen reducirt sich ein Theil des Oxyds zu Oxydul, indem die Flüssigkeit, welche vorher kaum eine Spur Oxydul bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zeigt, später durch letztere nicht unbedeutend gefällt wird.

Für jeden Versuch wurden etwa 20 Ccm. Phenollösung benutzt und bei $\frac{1}{5000}$ Phenol ein geringer Niederschlag und eine äusserst schöne intensiv rothe Flüssigkeit, deren Farbe Himbeersaft am ähnlichsten war, erhalten. Lösungen von 1 Th. Phenol auf 5000, 20000 und 30000 Th. Wasser gaben insgesamt sofort schöne, intensiv rothe Flüssigkeit. Bei den Verdünnungen von $\frac{1}{40000}$ — $\frac{1}{60000}$ wurde anfangs eine schwach rothe Flüssigkeit erhalten, welche jedoch nach 5 Min. sich schön hellroth färbte. Eine Verdünnung von $\frac{1}{80000}$ und $\frac{1}{100000}$ nahm anfangs keine Färbung an, wurde aber 5 Min. nach dem Kochen schön rosa. 1 Th. Phenol auf 150000 und 200000 Wasser gab keine Reaction bei Zusatz von Untersalpetersäure, wohl aber mit salpetrigsaurem Kali und dürfte eine Verdünnung von $\frac{1}{200000}$ die Grenze für die Empfindlichkeit dieser Reaction sein.

VII. Phenolreaction mit Millon's Reagens.

Die ausserordentlich gute und in noch höherem Grade empfindliche Reaction auf Phenol, welche ich zufällig bei einem Versuche mit Millon's Reagens auffand, ist, wie bemerkt, die Veranlassung zu den oben mitgetheilten Vergleichen der

relativen Empfindlichkeit der einzelnen Carbolsäurereactionen gewesen. Zuvörderst muss jedoch bemerkt werden, dass dazu ein Millon's Reagens benutzt wurde, welches durch Lösen von Quecksilber in gewöhnlicher rauchender Salpetersäure in der Wärme und Verdünnung der Lösung mit 2 Volumen Wasser nach der dafür in Hoppe-Seyler's Handbuch der physiol. und pathol. chem. Analyse gegebenen Vorschrift bereitet war. Das Reagens war nicht ausdrücklich zu diesem Zwecke bereitet, sondern fand sich fertig vor und ausserdem waren noch zwei andere Flaschen mit demselben Reagens, das jedoch bei einer andern Gelegenheit bereitet war, vorhanden, welche sich im Uebrigen ebenfalls als brauchbar erwiesen. Das am mindesten saure von diesen Reagentien, welches nach starker Verdünnung mit Wasser beim Kochen am leichtesten basisches Salz absetzte, schien übrigens um ein Geringes empfindlicher als die beiden andern zu sein.

Zu jedem Versuche werden etwa 20 Ccm. Phenollösung benutzt, welche man mit 5—10 Tr. von Millon's Reagens versetzt und hierauf ordentlich kocht, wobei gewöhnlich sich eine gelbweisse Trübung von basischem Salz bildet, die jedoch auch bloss mit Wasser und ohne Phenol entsteht. Der siedend heissen Mischung setzt man vorsichtig und tropfenweise so viel Salpetersäure zu, wie zur Auflösung des Niederschlages nothwendig ist. Hierbei nimmt die Mischung eine schön rothe Farbe an, welche nach kurzer Zeit noch intensiver wird. Die Reaction ist in ihrer Ausführung sehr einfach und misslingt niemals; etwas mehr oder weniger von Millon's Reagens bedeutet wenig. Nur ein grosser Ueberschuss Salpetersäure muss vermieden werden. Die rothe Farbe der Flüssigkeit ist sehr intensiv und hält sich unverändert mehrere Tage.

In Hinsicht auf Einfachheit und Sicherheit der Ausführung und noch mehr im Bezug auf ihre Empfindlichkeit übertrifft diese Reaction alle andern. So bekommt man z. B. bei Verdünnung von 1 Th. Phenol mit 50000, 100000 und 200000 dest. Wasser und bei Anwendung von etwa nur 20 Ccm. eine schöne rothe Flüssigkeit. Bei Verdünnungen von $\frac{1}{250000}$,

$\frac{1}{300000}$ und $\frac{1}{400000}$ wird die Mischung etwas schwächer, aber nichts destoweniger intensiv und permanent roth gefärbt. 1 Th. Phenol auf 500000 und 600000 Wasser wird zwar auf der Stelle wenig gefärbt, nimmt aber in 10—15 Min. eine schöne, wenn auch nicht sehr intensive rothe Farbe an. Bei Verdünnung von $\frac{1}{800000}$ und $\frac{1}{1000000}$ wurde in einer Viertelstunde eine deutliche und sichere Reaction erhalten, so dass die rothe Farbe nicht bloss der Länge nach, sondern auch quer durch die Proberöhre deutlich erkannt werden konnte. Die Grenze für die Empfindlichkeit der Reaction scheint, wenn man etwa 20 Ccm. zur Prüfung verwendet, erst bei der Verdünnung von $\frac{1}{2000000}$ zu sein, so dass also damit etwa $\frac{1}{100}$ Mgm. oder $\frac{6}{1000}$ Gran Phenol nachweisbar ist.

Empfindlichkeit und Einfachheit der Reaction lassen gewiss nichts zu wünschen übrig. Was aber andererseits die Sicherheit der Reaction als specielles Kriterium für Phenol anlangt, so geben bekanntlich verschiedene andere Substanzen mit Millon's Reagens eine ähnlich rothe Farbe. Indessen ist sowohl diese Frage wie die damit in Verbindung stehende, auf welche Weise Phenol am zweckmässigsten nachgewiesen wird, wenn dasselbe mit anderen Körpern gemischt ist, nicht Gegenstand der gegenwärtigen Untersuchung.

Salicylsäurereactionen.

1 Gramm der besten Salicylsäure des Handels, sogenannte sublimirte Salicylsäure, rein weiss und aus kleinen, feinen, glänzenden Krystallnadeln bestehend, ausserdem von höchst unbedeutendem Geruch, wurde im warmen Wasser gelöst und die Lösung auf 1 Liter verdünnt. Durch weitere Verdünnung mit mehr destillirtem Wasser wurden hierauf Lösungen von der angegebenen Stärke bereitet und davon zu den verschiedenen Versuchen etwa 20 Ccm. jedesmal benutzt. Die besten der vorher erwähnten Phenolreactionen, nämlich die Proben mit I., II., IV., VII. wurden auf die vorhin angegebene Weise ausgeführt und lieferten folgendes Resultat:

Reaction II. oder Erwärmen einer Mischung von Salicylsäure mit Ammoniak und wenig unterchlorigsaurem Natron,

schlug constant fehl. Blaue oder grüne Farbe konnte selbst nicht bei solcher Concentration erhalten werden, dass die Lösung einen Th. Salicylsäure in 1000 Th. Wasser enthielt.

Reaction IV. oder Herstellung von Tribromphenol gelang dagegen mit Salicylsäure beinahe eben so vortrefflich wie mit Phenol, und bei der mikroskopischen Untersuchung boten die Krystalle desselben das charakteristische Aussehn. Die einzige bemerkenswerthe Verschiedenheit zwischen Phenol und Salicylsäure schien eine etwas geringere Reactionsempfindlichkeit in Bezug auf letztere zu sein. Bei Versuchen mit $\frac{1}{10000}$ Salicylsäure wurde mit Bromwasser nur eine milchige oder trübe Mischung erhalten, welche nach 5 Min. von einer Menge schön glänzender, kleiner Krystalle ersetzt wurde. Eine Lösung von $\frac{1}{20000}$ wurde wenig trüb und setzte in 5 Minuten kleine Körner von krystallinischem Ansehn ab. Bei $\frac{1}{30000}$ Salicylsäure bewirkte Bromwasser keine sichtbare Veränderung, doch trat auch ziemlich rasch ein ähnliches Präcipitat wie in dem oben angeführten Versuche ein. Bei Verdünnungen von $\frac{1}{40000}$ und $\frac{1}{50000}$ wurden weder Niederschläge noch mikroskopische Krystalle erhalten.

Reaction VII. oder Kochen mit Millon's Reagens und Zusatz von wenig Salpetersäure gelang ebensowohl mit Salicylsäure wie mit Phenol. Dieselbe rothe Farbe trat auch bei einer Verdünnung von 1 Th. Salicylsäure mit 1 Million Th. Wasser ein und selbst hier schien die Grenze für die Empfindlichkeit der Reaction noch nicht erreicht zu sein.

Reaction I. oder Entstehen einer dauerhaften Violettfärbung durch Zusatz von sehr wenig Eisenchloridlösung gelang mit Salicylsäure vortrefflich und besser als mit Phenol. Die Reaction ist übrigens sehr einfach und missglückt auch bei grossen Verdünnungen nicht, wenn nur sehr wenig ($\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ Tr.) Eisenchloridlösung gebraucht wird. Die violette Farbe ist sehr dauerhaft und hält sich mehrere Tage, wenn die Salicylsäure nicht zu sehr verdünnt ist, z. B. $\frac{1}{30000}$. Diese Reaction mit Eisenchlorid ist für Phenol wenig empfindlich und gewöhnlich wird schon eine Verdünnung von $\frac{1}{2000}$ als Grenze bezeichnet, während ich dieselbe erst bei $\frac{1}{30000}$ fand. Dieselbe

Reaction ist dagegen für Salicylsäure so empfindlich und gleichzeitig momentan, dass man sofort bei Zusatz von Eisenchlorid und Umschütteln eine intensiv violette Farbe bei Verdünnungen von $\frac{1}{100000}$ bekommt. Hin und wieder geben auch Verdünnungen von $\frac{1}{800000}$ und 1 Millionstel eine allerdings schwache, aber sichere und sehr leicht zu erkennende violette Farbe, selbst wenn die Reaction nur mit 20 — 30 Ccm. Lösung ausgeführt wird. Die Eisenchloridreaction ist somit für Salicylsäure ebenso empfindlich wie die Reaction mit Millon's Reagens und sehr brauchbar zur Unterscheidung von Phenol und Salicylsäure in verdünnten Lösungen.

Dass die mitgetheilten Reactionen auf Phenol und besonders die allerempfindlichste mit Millon's Reagens auch in practischer Beziehung, z. B. bei dem Aufsuchen von den phenolbildenden Substanzen im Urin und Blut u. s. w., von Nutzen sein können, werde ich bei einer späteren Gelegenheit nachweisen und will hier nur bemerken, dass man nach Zusatz von Schwefelsäure zu 100 — 200 Ccm. Menschenharn, Pferdeblutserum und Pferde- und Ochsenblut ein Destillat erhält, welches mit Millon's Reagens schöne und ziemlich starke Phenolreaction giebt, obschon die Menge der Carbonsäure so gering ist, dass der unmittelbare Nachweis derselben mit andern Reagentien nicht gelingt.

Ueber die Fabrikation des Methyläthers.

Von Tellier. *)

Der Methyläther = $C^2 H^6 O$ wurde (1834) von Dumas und Peligot bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Methylalkohol (Holzgeist) entdeckt. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, bei $-30^{\circ} C.$ unter gewöhnlichem Luft-

*) Der Verfasser bereitet den Methyläther im Grossen in einer Fabrik zu Auteuil zu verschiedenen Zwecken, namentlich zur Fabrikation von Eis und zur Conservirung des Fleisches. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. t. XIX. p. 438.*)

drucke tropfbar flüssig, farblos, wegen der Beweglichkeit seines Dampfes kann man ihn aber in dem Medium, in welchem er sich verflüchtigt, wahrnehmen. Sein Geruch ist angenehm und erinnert an den der Aepfel; er brennt mit lebhafter leuchtender Flamme. Er löst sich in fetten Oelen, ohne dadurch eine Veränderung zu erleiden oder hervorzurufen — eine in gewissen Fällen nützliche Eigenschaft, namentlich bei Maschinen zur Erzeugung von Kälte, wo ein und dasselbe Oel ununterbrochen zum Schmieren der Pumpenstangen dienen kann. Kautschuk löst sich nicht oder wenigstens nur sehr langsam darin; man kann mithin dasselbe als Lutum bei dem Auffangen des Methyläthers anwenden.

Die Dampfdichte des Methyläthers beträgt 1,605 und sein specifisches Gewicht im tropfbar flüssigen Zustande 0,7117.

Die Tension seines Dampfes bei verschiedenen Temperaturen ist nach Regnault:

— 30	0,75	0	2,50
— 25	0,94	+ 5	3,00
— 20	1,20	+ 10	3,50
— 15	1,40	+ 20	4,70
— 10	1,70	+ 25	5,50
— 5	2,10	+ 30	6,30

Von diesen Zahlen weichen die, welche ich erhalten habe, nur wenig ab. Bei höheren Temperaturen erhielt ich folgende Werthe:

+ 41°	7 ⁶ / ₁₀
+ 44°	8 ² / ₁₀
+ 47°	8 ³ / ₄
+ 63°	14 ⁵ / ₁₀
+ 72°	17 ⁵ / ₁₀

Das Bereitungsverfahren des Methyläthers besteht allgemein darin, dass man gleiche Theile Schwefelsäure und Holzgeist aufeinander einwirken lässt. Die Operation geschieht in einer Retorte bei mässigem Feuer; ausser dem Aether

entwickeln sich dabei als Nebenproducte noch Kohlensäure, schwefelige Säure und empyreumatische Materien. Die letzteren beseitigt man, indem man die ersten Portionen des Aethers besonders auffängt; die Kohlensäure und schwefelige Säure lässt man von Aetzkali absorbiren, und letzteres dient gleichzeitig dazu, den Aether zu trocknen und ihn gleich gereinigt aufzufangen.

Von Wichtigkeit ist, dass die Temperatur bei der Darstellung nicht zu hoch steigt, nemlich nicht über 125 bis 128°. Man thut daher gut, in dem Tubulus der Retorte einen Thermometer zu befestigen, damit man weiss, wann das Feuer moderirt werden muss. Ueber 130° entsteht viel kohlige Materie, schwefelige Säure und Kohlensäure, und sonst gar kein Methyläther mehr.

Ich habe gefunden, dass es vortheilhafter ist, etwas mehr Holzgeist als einen gleichen Theil anzuwenden; das Gemisch desselben mit der Säure muss 34° Baumé zeigen. Ferner soll der Holzgeist so viel als möglich wasserfrei sein. Derjenige Antheil desselben, welcher während der Operation sich unverändert verflüchtigt, verdichtet sich im Kühlapparate zuerst und kann wieder zu einer späteren Bereitung verwendet werden. Die nicht condensirten Dämpfe streichen zuerst durch eine Auflösung von Aetzkali oder Aetznatron oder Zuckerkalk, und geben die Kohlensäure und schwefelige Säure ab; alsdann durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Gefäss, werden dadurch so vollständig getrocknet, als die industrielle Praxis verlangt, und gelangen endlich in eine Compressionspumpe, aus welcher sie in dem Maasse, als sie sich verdichten, in einen Condensator aufgesaugt werden und liquide Form annehmen. Von da kommt das Präparat in einen starken metallischen Behälter.

Man könnte den Methyläther auch durch den Druck ihrer eigenen Dämpfe unter dem Einflusse der Wärme verflüssigen; besser ist es aber, so zu verfahren, wie ich es angegeben habe.

Um die Fabrikation nicht zu unterbrechen, verfuhr ich anfangs wie bei der des Aethyläthers, indem ich in das Ge-

misch fortwährend Holzgeist nachfliessen liess; allein nach einer gewissen Zeit hörte die Aetherification auf, und der Holzgeist durchstrich die saure Flüssigkeit unverändert. Ich operire nun so, dass ich, nachdem die Temperatur des Gemisches 125° erreicht hat, dasselbe eine Zeit lang zwischen 125 und 128° halte, um allen erzeugten Aether auszutreiben; dann erkalten lasse, das Gemisch, welches jetzt 45° B. zeigt, und aus ohngefähr gleichen Vol. conc. Schwefelsäure und Holzgeist besteht, durch Zusatz von neuem Holzgeist wieder auf 34° B. verdünne, abermals erwärme und wie vorhin verfare. Durch dieses abwechselnde Erwärmen, Erkaltenlassen, Speisen mit neuem Holzgeist und Wiedererwärmen gelingt es ebenfalls, mit einer gewissen Quantität Säure grosse Mengen Holzgeist in Aether umzuwandeln. W.

Einige Pflanzen - Analysen.

Von A. H. Church. *)

Lactuca sativa.

Zu den Versuchen dienten die frischen, gut ausgebildeten Blätter. Das Trocknen derselben geschah anfänglich in warmer Luft, dann bei 100° C. Von der trocknen Substanz wurde ein Theil zu Asche verbrannt, wobei sich ein bedeutender Gehalt an salpetersauren Salzen bemerkbar machte.

Zur Bestimmung der albuminösen Materie ermittelte man in einem Theile der getrockneten Blätter, welche zuvor mit einer heissen Lösung von Carbolsäure behandelt und dadurch von sonstigen stickstoffhaltigen Materien (Nitraten und Ammoniaksalzen) befreit worden waren, den Stickstoffgehalt der dem Rückstande beigemengten, durch Coagulation unlöslich gewordenen stickstoffhaltigen Materie. Das Ergebniss der ganzen Analyse war:

*) Journ. of Botany, März 1876, No. 159. S. 71.

95,98	Wasser,
0,71	albuminöse Materie,
1,68	Stärke, Zucker, Gummi,
0,52	Cellulose und Lignose,
0,22	Chlorophyll und Fett,
0,89	Asche.

100,00.

Chondrus crispus.

Ueber das Vorkommen von Schwefelverbindungen in dem sogenannten Isländischen Moose (Carragaheen) liegen mehrere nicht übereinstimmende Angaben vor. Welcher Art diese Verbindungen sind, kann ich zwar nicht entscheiden, doch habe ich gefunden, dass dieses Vegetabil den Schwefel in bedeutender Menge und nur zum Theil als Sulphate enthält. Die sorgfältig gereinigte und gepulverte Alge wurde auf nassem Wege mittelst Salpetersäure und chlorsauren Kalis oxydirt und die Schwefelsäure mit einem Barytsalze gefällt. Auf diese Weise lieferte die lufttrockne Alge nicht weniger als 6,41 Procent Schwefel, während ihre Asche nur 2,64 Proc. enthielt. Im Uebrigen lieferten 100 Theile:

18,78	Wasser,
9,38	albuminöse Materie,
55,54	Schleim etc.,
2,15	Cellulose,
14,15	Asche.

100,00.

Nasturtium officinale.*)

Die Untersuchung dieser Pflanze hat einen neuen Beweis geliefert, dass Wasser- und Sumpf-Gewächse die Fähig-

*) Der Verf. sagt, er habe in der chemischen Literatur keine Analyse der Brunnenkresse finden können; gleichwohl liegt eine solche vor, die indessen nur historisches Interesse hat. Als Bestandtheile dieser Pflanze giebt nemlich Gumprecht in Trommsdorff's Journal der Pharmacie, Bd. XXII. Stück 2. S. 50 an: Extractivstoff, Leim, Salpeter, grünes Harz, W.

keit besitzen, bedeutende Mengen mineralischer Materien zu assimiliren. Schwefel enthält sie im frischen Zustande nur 0,082 Proc., was für die trockne Pflanze 1,195 Proc. ausmacht. Das ätherische Oel, welches man durch Destillation mit Wasser daraus erhält, ist reich an Stickstoff, aber frei von Schwefel. 100 Theile der Pflanze enthalten:

93,11	Wasser,
1,50	albuminöse Materie,
2,92	Stärke, Zucker, Gummi
0,66	Cellulose und Lignose,
0,53	Chlorophyll und Fett,
1,28	Asche.

100,00.

Fagus sylvatica.

Am 9. Mai 1875 sammelte ich eine bedeutende Menge von den braunen Schuppen (*perulae*) der Blattknospen der gewöhnlichen Buche. Die Bäume standen auf oolithischem Boden, und ich will nicht unterlassen zu bemerken, dass ein, wenn auch nur sehr kleiner, Theil des in der Asche gefundenen Kalks von Spuren anhängenden Kalkstaubs hergerührt haben mag.

Meine Absicht bei Prüfung dieser Schuppen war zu ermitteln, wie weit die werthvolleren Elemente der Ernährung — Phosphor, Stickstoff, Kalium — von diesem Baume in der Form jener Knospen-Decken abgeworfen werden. Sie enthielten 15,36 Proc. Feuchtigkeit, und getrocknet lieferten sie 7,70 Proc. Asche. Die verbrannten 92,30 Proc. enthielten 0,59 Stickstoff. 100 Theile Asche enthielten:

23,60	Kalk,
5,29	Kali,
4,80	Magnesia,
2,89	Phosphorsäure,
2,09	Schwefelsäure,
5,62	Kieselerde.

Eine richtigere Ansicht von dem chemischen Charakter dieser Schuppen bekommt man, wenn man die Ergebnisse in

eine andere Form bringt, auf 100 Gewichtstheile Trockensubstanz bezogen.

91,71 Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff,
0,59 Stickstoff,
0,41 Kali,
0,22 Phosphorsäure,
0,17 Schwefelsäure,
0,43 Kieselerde,
6,47 Kalk und sonstige Aschenbestandtheile.

100,00.

Stickstoff, Kali und Phosphorsäure betragen mithin zusammen 1,22 Procent der ganz trocknen Buchenknospen-Schuppen — ein Resultat, was vollständig übereinstimmt mit der Natur der Function dieser Organe in der Oeconomie der Pflanze und mit der Zeit ihres Erscheinens. Sie bilden daher sowohl in ihrer chemischen Zusammensetzung als auch in ihrer physiologischen Rolle einen deutlichen Gegensatz zu denjenigen Pflanzentheilen, welche an dem Reproductions-Processen Theil nehmen.

Ulmus campestris.

Die weiblichen Blüthen der Ulmen bieten, was ihren Gehalt an Stickstoff, Phosphor und Kalium betrifft, einen entchiedenen Gegensatz dar zu den oben besprochenen Buchen-Schuppen. Sie wurden gleich nach ihrem Abfall von den Bäumen am 22. Mai 1875 gesammelt; da sie aber in ihrem Feuchtigkeitsgehalte ungleich waren, so unterliess man diese Bestimmung, und nahm sie erst nach vollständiger Austrocknung in Arbeit. Sie lieferten 8,15 Proc. Asche, und der verbrannte Theil enthielt 3,31 Theile Stickstoff. In 100 Theilen Asche fanden sich:

13,95 Kalk,
29,27 Kali,
11,95 Phosphorsäure,
16,39 Schwefelsäure,
5,57 Kieselerde.

Wie bei den Buchenschuppen lasse ich auch hier eine Uebersicht folgen, welche von der chemischen Constitution der Ulmenblüthen eine bessere Anschauung darbietet, ebenfalls auf 100 Gewichtstheile Trockensubstanz bezogen:

88,54 Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff,
3,31 Stickstoff,
2,39 Kali,
0,97 Phosphorsäure,
1,34 Schwefelsäure,
0,40 Kieselerde,
3,05 Kalk und sonstige Aschen-Bestandtheile.

100,00.

Vergleicht man diese Zahlen mit den correspondirenden der Buchenschuppen, so findet man, dass sie viel reicher an den drei wichtigsten Ernährungs-Elementen sind. Der Stickstoff beträgt hier fünf und ein halb, das Kali sechs und die Phosphorsäure vier und ein halb mal mehr als dort.

Triticum sativum.

Wenn man ein Weizenkorn schwach befeuchtet und dann vorsichtig abschält, so bekommt man eine dünne Haut, welche drei Lagen fest verbundener Zellen enthält. Die zwei äusseren Lagen sind graulich, von unregelmässiger Structur, und bestehen hauptsächlich aus Cellulose und Lignose, von innen hängt ihnen aber eine gelbliche, entschieden stickstoffhaltige Schicht an. Wir können mit Grund annehmen, dass diese drei fest vereinigten (und auf mechanischem Wege auch untrennbaren) Lagen das Pericarpium der Caryopsis bilden. Nun ist es interessant zu erfahren, in wie fern dieses Pericarpium in seiner chemischen Zusammensetzung sich unterscheidet von der Testa und Endopleura, mit der anhängenden äusseren Reihe von gelben Zellen des Endosperms, welche stets fest mit ihnen verbunden ist. Ferner verdiente das Pericarpium mit dem Embryo vom chemischen Gesichtspunkte aus verglichen zu werden, und hierüber habe ich einige Beobachtungen angestellt. Es lieferten nemlich 100 Gewichtstheile:

	Pericarpium.	Embryo.
Wasser	15,17	12,53
Fett	1,31	4,18
Albuminöse Materie	10,37	35,70
Cellulose und Lignose	70,51	3,12
Stärke, Dextrin etc.		38,71
Asche	2,64	5,76
	100,00	100,00.

Diese, wegen der Schwierigkeit des Erzielens einer hinreichenden Menge reinen Materials unvollständigen Analysen zeigen doch, wie chemisch verschieden die beiden Fruchtheile von einander sind, und wie genau dieser Unterschied mit der Rolle harmonirt, welche sie zu spielen bestimmt sind. Ohne Zweifel bilden Cellulose und Lignose die Hauptmenge der 70,51 Proc., während davon der Embryo nur 3,12 Proc. enthält. Das Fett, worunter das Cholesterin und sonstige in Aether lösliche Materien mitbegriffen sind, ist dreimal reichlicher im Embryo als im Pericarp zugegen, und überdiess enthält derselbe drei und ein halb mal mehr albuminöse Materie als das letztere. Eine ähnliche Differenz in den gegenseitigen Quantitäten zeigt die Asche; sie erstreckt sich aber auch auf den Phosphorsäure-Gehalt der Asche, welcher in der des Pericarps 15,3, in der des Embryo 60,58 Proc., also viermal mehr beträgt — ein fast vorauszusehendes, aber bisher nicht experimentell nachgewiesenes Verhältniss.

B. Monatsbericht.

Ein neuer Indicator für Säuren und Alkalien.

Bei Darstellung von Derivaten der Pikrinsäure machte Trébault die Entdeckung, dass die Alkalisalze, sowie das Kalksalz eines dieser Derivate, nemlich der Pikraminsäure oder des Dinitramidophenols, in so fern die Lackmustinctur zu ersetzen im Stande sind, als sie für sich und in alkalischer Lösung eine schön rothe, in sauren Flüssigkeiten eine gelb-

grüne Farbe annehmen, welche Farben durch abwechselndes Zusetzen von Säuren oder Alkalien beliebig oft in einander übergeführt werden können. Auch kann mit der rothen Lösung dieser Salze Papier getränkt und im getrockneten Zustande lange aufbewahrt, somit ein Surrogat für Lackmuspapier gewonnen werden. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXIII. pag. 263.*) Dr. G. V.

Wesentliche Beschleunigung beim Filtriren mit der Luftpumpe.

Zu diesem Zwecke ätzt Dr. Walter Hempel die Glastrichter (etwa 9—12 mm. unter der Stelle, wo der Filterrand im Trichter zu liegen kommt) radial an den Trichterwandungen hinab bis zur Spitze mit Flusssäure. Das Filter liegt alsdann in seinem oberen Theil auf glattem ungerieftem Glase und schliesst in einer Breite von 9—12 mm. gut an. Darunter aber bewirken die nach der Spitze zulaufenden eingätzten Rinnen eine Erleichterung des Abflusses der filtrirten Flüssigkeit.

Die Zahlenangaben des Verfassers beweisen eine doppelte bis 3fache Zeitersparniss dieser liniirten Trichter gegenüber den glatten unter sonst gleichen Verhältnissen. Auch wirken die ersteren um so vortheilhafter, je schwieriger eine Flüssigkeit filtrirt oder ein Niederschlag auszuwaschen ist.

Es wäre desshalb gewiss unseren Mechanikern zu empfehlen, diese liniirten Trichter anzufertigen, da letztere ja auch unzweifelhaft ohne Anwendung von Luftverdünnung grosse Vorzüge besitzen, und gewiss die beim Auswaschen ungeeigneten und auch leicht reissenden Faltenfilter entbehrlich machen könnten. (*Zeitschr. f. anal. Chemie. 14. Jahrg. S. 308.*) Dr. E. F.

Ein Reagens auf freie Salzsäure neben einem Chlorür.

Als solches wird von J. Löwenthal Bleihyperoxyd genannt. Dasselbe wirkt nicht auf die Chlorüre der allgemeinen Formel MCl , auch nicht auf neutrales $Al^2 Cl^6$; wohl aber stark auf Eisenchlorid und Zinnchlorid. Bei letzterem findet eine Chlorentwicklung statt, als wenn man mit freier Salzsäure experimentirte.

Der Verfasser beweist ferner, dass mässig concentrirte Phosphorsäure (20procentige besonders), entgegen den Angaben von Junker & Richters, Chlorcalcium theilweise zersetzt, insofern Chlorentwicklung bei Zusatz von Bleihyperoxyd eintrat. Dies geschah selbst bei Anwendung von 4procentiger P^2O^5 , nicht aber bei Zusatz von Bleihyperoxyd zu reiner Phosphorsäure oder reiner Chlorcalciumlösung.

Wir bemerken hierzu, dass Chlorcalcium auch von Weinsäure, Citronensäure und namentlich Klee säure in concentrirter Lösung sehr erheblich zersetzt wird. (*Fresenius Zeitschrift. f. anal. Chem. 14. Jahrg. 3. u. 4. Hft.*). Dr. E. F.

Neue Reaction der Jodate und Jodide.

Wenn man zu der Auflösung eines Jodates etwas Stärkekleister und dann einige Tropfen von Wasser bringt, welches über Phosphor längere Zeit gestanden hat, so entsteht nach Corne sofort eine intensiv blaue Färbung. Dieses Verhalten ist den jodsauren Salzen eigenthümlich und wird von den löslichen Jodmetallen nicht getheilt. Wird jedoch die Lösung eines der letzteren, z. B. von Jodkalium zuerst mit unterchlorigsaurem Natron wenige Minuten gekocht und so das Jodkalium in jodsaures Kali übergeführt, so tritt nun auf Zusatz von Stärkekleister und Phosphorwasser gleichfalls die erwähnte Bleifärbung auch dann noch ein, wenn die Flüssigkeit nur 0,00001 Jodkalium enthielt. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXII. pag. 425.*). Dr. G. V.

Nachweis von Jodaten durch Phosphor.

Pollacci wendet sich neuerdings mit Entschiedenheit gegen die Behauptung von Corne, dass die von Ersterem beobachtete und zum Nachweis von Jodaten benutzte Reduction derselben durch Phosphor nicht sowohl diesem, als der entstandenen phosphorigen Säure zuzuschreiben sei. Wenn man Wasser, welches 24 Stunden mit Phosphor in Berührung gewesen war, zu einer Lösung von Kaliumjodat bringt, so tritt keine Reduction des letzteren ein. Kommt diese Erscheinung bei Wasser vor, welches Wochen hindurch über Phosphor gestanden hatte, so enthält dieses Wasser eben Phosphordampf und verliert seine Eigenschaft, Jodate zu

reduciren, sofort, wenn man durch Kochen die Phosphordämpfe austreibt, obgleich die phosphorige Säure noch vorhanden ist. Phosphor in Substanz ist also unerlässlich, wenn die Reaction mit reinen jodidfreien Jodaten gelingen soll. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXIII. pag. 178.*)

Dr. G. V.

Zur Prüfung des Jodkaliums.

Zur Prüfung des Jodkaliums empfiehlt Lepaye, dasselbe im fein zerriebenen Zustand wiederholt mit starkem Alkohol zu behandeln und durch Wägen des Rückstandes die Gesamtmenge der Verunreinigungen zu bestimmen, welche dann weiter ihrer Natur nach qualitativ ermittelt werden sollen. Brom, Chlor, jodsaures Kali und Chlorate werden in der gewöhnlichen Weise, Brom neben Chlor in der Weise nachgewiesen, dass man den in Weingeist ungelöst gebliebenen Rückstand in einem Kolben mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erwärmt und die sich entwickelnden Dämpfe von Chlorchromsäure in verdünntes Aetzammoniak leitet, welches durch gelbe Färbung die Anwesenheit von Chlor zu erkennen giebt. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXIII. pag. 261.*)

Dr. G. V.

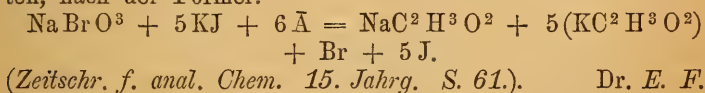
Nachweis der Salpetersäure im Trinkwasser durch Goldpurpur.

Zur Nachweisung der Salpetersäure im Trinkwasser empfiehlt August Vogel, in einer Porzellanschale 10 bis 15 C. C. des zu prüfenden Wassers Goldplättchen und einige C. C. chemisch reine Salzsäure zuzusetzen. Bei Gegenwart von Salpetersäure bemerkt man beim Kochen und Abdampfen der Flüssigkeit bis auf eine kleine Menge, ein Verschwinden der Goldplättchen und eine gelbliche Färbung der Lösung. Filtrirt man nun die Flüssigkeit vom ungelösten Blattgold ab, so giebt das Filtrat auf Zusatz von Zinnchlorür eine rothe Farbe. (*Neues Repert. v. Buchner. Bd. XXIV. pag. 666.*)

C. Sch.

Trägerische Reaction auf salpetrige Säure.

Als solche charakterisirt G. C. Wittstein die Kämmerer'sche Probe, welche darin besteht, dass man durch Zusatz von etwas bromsaurem Natron mit Jodkalium Stärke und Essigsäure bei Anwesenheit von N^2O^3 sogleich eine violette Färbung erhalte. Dies ist an sich richtig, nur tritt die Jodstärkereaction unter diesen Umständen (also bei Anwesenheit von bromsaurem Natron und Essigsäure) auch in solchen Flüssigkeiten ein, die keine Spur salpetriger Säure enthalten, nach der Formel:



(*Zeitschr. f. anal. Chem.* 15. Jahrg. S. 61.).

Dr. E. F.

Aufschliessung des Chromeisensteins.

Den Umstand, dass sich bei den üblichen Aufschliessungsmethoden des Chromeisensteins ein Theil des schweren Minerals am Boden des Tiegels absetzt und sich dadurch dem Angriff der Agentien entzieht (?), will R. Kayser damit beseitigen, dass er das feingeriebene oder geschlämmte Mineral mit zwei Theilen calcinirter Soda und drei Theilen Kalkhydrat*) zusammenschmilzt. Wenn man das Gemenge etwa eine Stunde lang unter häufigem Umrühren in Hellrothgluth erhält, so gewinnt man nach dem Erkalten eine zusammengeinterte Masse, aus der sich das entstandene Chromat leicht mit heissem Wasser ausziehen lässt.

Wir möchten hierzu bemerken, dass auf diese Weise, bei welcher lediglich die atmosphärische Luft den Oxydationsprocess besorgen soll, die vollständige Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure mindestens zweifelhaft oder doch unzuverlässig erscheinen muss, während die Doppelaufschliessung nach Fresenius (mit Borax und darauf folgendem Zusatz von Soda und Salpeter oder chlorsaurem Kali) uns stets und zwar in weit kürzerer Zeit ein ganz befriedigendes Resultat lieferte. (*Zeitschr. f. anal. Chemie.* 15. Jahrg. S. 187.).

Dr. E. F.

*) Durch Behandlung von gebranntem Marmor mit soviel Wasser, dass er zu Pulver zerfällt, dargestellt.

Magnesia in Trinkwasser zu bestimmen.

Wanklin giesst in eine Literflasche 700 C.C. des zu untersuchenden Wassers, setzt 0,5 g. feines oxalsaures Ammoniak zu, schüttelt das Ganze einige Minuten tüchtig um und bringt es auf ein Filter. Nachdem das erste Filtrat weggegossen, werden 70 C.C. desselben zur Seifenprobe genommen, um die Härte zu bestimmen. Enthält das Wasser wenig Magnesia, so wird das Filtrat nach dem Füllen mit dem Oxalate nicht mehr als 3 C.C. Seifenlösung verlangen, um einen vollen und bleibenden Seifenschaum zu geben; enthält das Wasser dahingegen viel Magnesia, so wird mehr Seifenlösung nöthig sein, um einen bleibenden Seifenschaum zu erhalten.

Die Magnesiaihärte, in verdünnten Lösungen, ist nicht der Kalkhärte äquivalent. Enthält z. B. ein Wasser nur kohlelsauren Kalk und hat eine Härte von 13^0 , so würde die Härte 19^0 sein, wenn der Kalk durch sein Aequivalent Magnesia ersetzt würde. Nach seinen Versuchen bindet 1 Aeq. Seife 1 Aeq. Kalk und $1\frac{1}{2}$ Aeq. Seife binden 1 Aeq. Magnesia.

In concentrirten Magnesialösungen ist das Verhalten der Seifenlösung ganz anders. (*The american Chemist. January 1876. No. 67. p. 266. Chem. News.* Bl.

Einfluss der Kieselsäure auf die Bestimmung der Phosphorsäure mittelst molybdänsauren Ammons.

C. H. Jenkins berichtet:

Man scheint allgemein anzunehmen, dass durch die Gegenwart von Kieselsäure (in Lösung) die Methode der Phosphorsäurebestimmung durch molybdänsaures Ammon ungenau wird, so z. B. in Rose's Handb. der analyt. Chem.; auch Fresenius empfiehlt, zuerst die Kieselsäure zu entfernen. Immerhin könnte die Annahme gemacht werden, dass Kieselsäure durch den Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon zum Theil mitgerissen wird. Zur Entscheidung dieser Frage stellte Verfasser folgende Versuche an. Die angewandte Lösung von Kaliumsilicat war durch Erhitzen von, durch Zersetzung von Fluorsilicium gewonnener, Kieselsäure mit Kalilauge bereitet; in 50 C.C. enthielt sie 0.2055 g. SiO_2 . Die Lösung von Natriumphosphat ($\text{Na}^2 \text{HPO}_4 + 12 \text{H}^2 \text{O}$) enthielt in 50 C.C. 0.1080 $\text{P}^2 \text{O}_5$. Zur Analyse wurden

wechselnde Mengen der Lösungen angewandt. Die Phosphorsäure wurde durch eine Lösung von molybdänsaurem Ammon gefällt, der Niederschlag in Ammoniak gelöst, die Lösung dann durch Magnesiamixtur gefällt. Die vom Verfasser bei einer grossen Anzahl von Bestimmungen erhaltenen Resultate zeigen, dass unter gewöhnlichen Umständen die Fällung der Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammon durch Anwesenheit von SiO_2 nicht beeinträchtigt wird, und dass es daher nicht nöthig ist, die Kieselsäure vorher abzuscheiden. (*Journ. f. pract. Chem.* 13, 237. 1876.). C. J.

Neues Reagens auf Gold.

Nach Sergius Kern geben Sulfocyanate mit einigen Goldsalzen charakterische Färbungen — indem sich ein doppelt Goldsulfocyanat bildet, welche so empfindlich sind, dass $\frac{15}{1000}$ eines Grans Gold noch entdeckt wird.

Das Gold wird zuvor von fremden Metallen getrennt, durch Chlornatrium in Chlorgoldnatrium übergeführt und die Lösung dieses Doppelsalzes concentrirt. Einige Tropfen dieser Lösung in 5 g. einer wässrigen Lösung von Schwefelcyankalium (1 : 20) getropft, werden sofort eine rothorange Trübung hervorgerufen, welche beim Erwärmen wieder gelöst wird. (*Répertoire de Pharmacie.* No. 6. Mai 1876. p. 188. Aus *Chemic News and Druggist's Circular*). Bl.

Reaction zwischen Blausäure und Calomel.

Calomel wird durch Blausäure in ein graues Pulver verwandelt, welches ein Gemisch von metallischem Quecksilber mit unzersetztem Calomel ist. Die überstehende Flüssigkeit enthält Cyanquecksilber, Salzsäure und Blausäure. Giesst man ab und behandelt den Rückstand wiederholt mit Blausäure, so findet schliesslich völlige Reduction des Calomels statt. Dass dies nicht gleich bei der ersten Einwirkung der Blausäure eintritt, selbst wenn sie in reichlichem Uebermaass vorhanden ist, kommt von der sich bildenden Salzsäure, die der Reaction entgegenwirkt. Schwefelsäure und Salpetersäure thun dies gleichfalls, selbst concentrirte Essigsäure, von der jedoch ein bedeutender Ueberschuss erforderlich ist.

Pawell und Payne wurden auf diese Untersuchung geführt durch Schwärzung einer Salbe aus Calomel, Bleizucker,

Glycerin, Blausäure und Fett. Hier trat die völlige Reduction ein dadurch, dass die entstandene Salzsäure durch das Bleioxyd des Bleizuckers gebunden und statt derselben Essigsäure frei wurde, und zwar in unzureichender Menge, um die Wirkung der Blausäure zu hindern. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 302. April 1875. p. 801.*)
Wp.

Jodschwefelsaures Chiniodin als Reagens zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Chinins.

Man bereitet nach de Vrij das Reagens in folgender Weise: 2 Thle. schwefelsaures Chiniodin (sog. amorphes schwefelsaures Chinin) werden in 8 Thle. Wasser gelöst, das 5 Procent Schwefelsäure enthält. Zu dieser klaren Lösung fügt man langsam unter Umrühren eine Lösung von 1 Thl. Jod und 2 Thle. Jodkalium in 100 Thl. Wasser. Dadurch entsteht ein orangegelber flockiger Niederschlag, der beim gelinden Erwärmen harzartig zusammenbackt. Man giesst ab, wäscht mit warmem Wasser und trocknet im Wasserbade. Ein Theil des Rückstandes wird in 6 Thle. warmem Alkohol von 92—94° gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich etwas ab; die klare überstehende Flüssigkeit wird im Wasserbade eingedampft und der Rückstand in 5 Thl. kaltem Alkohol gelöst, wobei wieder etwas zurückbleibt. Die gewonnene Lösung bildet das Reagens.

Um den Gehalt des Chinins in einem Gemenge von Chinaalkaloiden zu bestimmen, löst man 1 Thl. des letzteren in 20 Thl. Alkohol von 90—92 %, welcher 1,6 Procent Schwefelsäure enthält, und fällt durch tropfenweises Hinzufügen des obigen Reagens aus einer Pipette, bis die überstehende Flüssigkeit durch Gelbfärbung einen geringen Ueberschuss des Fällungsmittels anzeigt. Man erhitzt das Gefäss mit dem Inhalt im Wasserbade bis zum beginnenden Kochen und filtrirt nach dem Erkalten auf einem kleinen Filter. Der Niederschlag wird mit einer gesättigten Lösung von jodschwefelsaurem Chinin in Alkohol gewaschen, zwischen Uhrgläsern getrocknet und gewogen. Der Umstand, dass das jodschwefelsaure Chinin in Alkohol zwar schwer, doch nicht ganz unlöslich ist, sowie dass beim Auswaschen mit der Lösung von jodschwefelsaurem Chinin etwas von diesem in dem Niederschlage zurückbleibt, macht eine Correction des Gewichts nöthig, die eben durch das Löslichkeitsverhältniss des jod-

schwefelsauren Salzes bestimmt ist. Ein Theil des jodschwefelsauren Niederschlags entspricht 0,5509 wasserfreiem oder 0,7345 schwefelsaurem Chinin. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 285. Decbr. 1875. p. 461.*)

Wp.

Reactionen des Apomorphins.

Das Apomorphin liefert zwei charakteristische Umsetzungsproducte, welche noch der näheren Erforschung harren. Der Eine dieser Körper giebt sich schon durch die grüne Färbung zu erkennen, welche die neutralen Lösungen der Apomorphinsalze in Berührung mit der Luft annehmen. Er lässt sich seinen Lösungen mit Hilfe von Aether oder Chloroform entziehen, welche den fraglichen Körper unter violett — rother Färbung aufnehmen. Rascher entsteht dieses Product einer theilweisen Oxydation des Apomorphins und reichlicher, wenn eine Lösung des Alkaloids durch Ammoniak gefällt wird. —

Der zweite Körper entsteht beim Erwärmen des Apomorphins mit concentrirter Schwefelsäure, und löst sich in Aether, Chloroform und Amylalkohol mit verschiedenen Farben. Es ist nicht ein einfaches Oxydationsproduct des Apomorphins, sondern das Resultat einer tiefer greifenden Veränderung. (*Journ. de Pharm. de Genève. I année. No. 6.*)

Dr. G. V.

Nachweis des Schwefels in organischen Verbindungen.

H. Vohl empfiehlt folgende, als die vorzüglichste Methode. Die betreffende Verbindung wird mit einer (vorräthig gehaltenen) Auflösung von Kalkhydrat und Bleioxyd in Glycerin zum Sieden erhitzt. Zur Darstellung dieser Lösung vermischt man 1 Vol. dest. Wasser mit 2 Vol. reinem Glycerin, erhitzt zum Sieden und setzt frisch bereitetes Kalkhydrat in kleinen Mengen so lange hinzu, bis sie völlig gesättigt ist. Dann fügt man frisch bereitetes Bleihydrat oder geschlämmte Bleiglätte im Ueberschuss hinzu und lässt einige Minuten lang schwach aufkochen. Man lässt den Kolben fest verkorkt erkalten und giesst die geklärte Flüssigkeit vom Bodensatz in ein gut zu verschliessendes Glas ab. Wird mit dieser Flüssigkeit eine organische Substanz erhitzt, welche den

Schwefel als solchen enthält, z. B. Haare, Federn, Horn, Eiweiss u. dgl., so werden diese Substanzen sofort schwarz gefärbt in Folge der Bildung von Schwefelblei. Für diese grosse Empfindlichkeit dieser Reaction spricht die Thatsache, dass reines Weizenbrod mit dem Reagens gekocht zuerst gelb und dann dunkelgrau gefärbt wird in Folge der Schwefelbleibildung auf Kosten des Schwefelgehaltes des im Brod enthaltenen Klebers. (*Ber. d. d. chem. Ges. IX, 875.*)
C. J.

Um ganz geringe Mengen von Gift

wie Strychnin, Sublimat, Arsenik, narcotische Extracte u. s. w. mit Genauigkeit zu dispensiren, schlägt Bibby vor, diese etwa in dem Verhältniss von 1 : 7 mit Milchzucker zu verreiben, da dieser völlig indifferent ist und auch keine Feuchtigkeit anzieht. Wird nun etwa 15.225 Millig. Arsenik verschrieben, so wiegt man von der Mischung mit Milchzucker 12,18 Centig. ab und kann sicher sein, die verlangte Menge des Giftes zu dispensiren. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 167.*) R.

Zur Arsenikanalyse.

Seit der Anwendung des Marsh'schen Apparates die geringsten Arsenikspuren mit Sicherheit nachzuweisen, hat man gefunden, dass die SO^2 sowohl als das Zn, welches zur Entwicklung des H genommen wird, oft Arsenikspuren selbst enthalten und dadurch zu falschen Schlüssen Veranlassung geben können.

Um dieser Fatalität zu begegnen, sind bereits verschiedene Verbesserungen in Anwendung des Marsh'schen Apparates bekannt gemacht worden, ohne jedoch practisch zu sein. Dary schlägt vor ein Amalgam, 1 Theil Natrium und 8 bis 10 Thle. Quecksilber, zur Entwicklung des H. Beide Metalle können, wenn Hg auch mit As verunreinigt sein sollte, arsenfrei erhalten werden und kommen in diesem reinen Zustande auch meistentheils vor.

Das Hg wird in einem Reagensglas mässig erwärmt und dann das Natrium in kleinen Portionen zugesetzt. Heiss ist diese Legirung flüssig, in welchem Zustande sie ausgegossen wird, und wird nach dem Erkalten hart und brüchig. (*The american Chemist. No. 68. February 1876. p. 305.*)
Bl.

Beitrag zur forensischen Untersuchung auf Alkaloïde.

Zu dem mehrfach besprochenen Auftreten eines alkaloïdartigen Körpers, namentlich in faulen Leichentheilen, veröffentlicht Leo Liebermann einen Beitrag. Ein solcher alkaloïdartiger Körper soll nach Hagen zuerst vom Medicinalassessor Marquardt in Stettin entdeckt sein (Septicin). Selmi machte eine ähnliche Beobachtung. Börsch und Fasbender fanden einen alkaloïdartigen Körper, der sowohl aus saurer als auch aus alkalischer Lösung (bei der Stas-Otto'schen Methode) in Aether überging. Sie konnten denselben Körper aus frischer Ochsenleber herstellen. Ferner beschreibt Schwanert (Ber. ch. Ges. VII., 1332) einen alkaloïdartigen Körper, dessen salzsaure und Platinverbindung krystallisirt erhalten wurde. Dieser Körper resultirte nach dem vorsichtigen Verdunsten des Aetherauszugs aus alkalischer Lösung als gelbliches nicht fest werdendes Oel, das eigenthümlich riecht, etwas widerlich schmeckt, rothes Lackmuspapier stark bläut, schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher aber und vollständig beim Erwärmen verdampft. Bei der chemischen Untersuchung eines schon ziemlich faulen Magens und einigen Mageninhaltes fand Liebermann einen Körper, der in mancher Beziehung einem Alkaloid sich ähnlich verhielt, jedoch kein solches war. Mit Schwanert's Substanz konnte er jedoch nicht identisch sein, da er nicht flüchtig war. Der Aetherauszug aus alkalischer Lösung in einem Uhrglase am Wasserbade verdunstet, zeigte während des Verdunstens ölige, gelbe Tropfen, welche nach gänzlichem Verdunsten des Aethers als harzige, bräunliche Masse zurückblieben, die sich in Wasser zu einer trüben Flüssigkeit löste. Die Trübung schien beim Erwärmen noch stärker zu werden. Die wässrige Lösung gab folgende für Coniin insbesondere charakteristische Reactionen:

1. Wässrige Tanninlösung: weisse Fällung;
2. Jodjodkaliumlösung: gelbbraune, später dunkelbraune Fällung;
3. Chlorwasser: starke, weisse Trübung;
4. Phosphormolybdänsäure: gelbe Fällung;
5. Jodquecksilberkalium: weisse Fällung;
6. Sublimat: weisse Trübung;
7. Conc. Schwefelsäure: anfangs nichts, bei längerem Stehen schwach röthlich-violette Färbung;
8. Conc. Salpetersäure: anfangs nichts, nach dem Verdunsten bleibt ein gelblicher Fleck.

Diese, sowie andere mit negativem Erfolge angestellte Reactionen liessen alle Alkaloïde mit Ausnahme des Coniins ausschliessen. Auch Nicotin konnte der Körper nicht sein, da er eine trübe wässerige Lösung und eine weisse Trübung mit Chlorwasser gab. Gegen Coniin sprach bisher nur der Geruch der Substanz. Es blieb zur Entscheidung, ob der Körper Coniin war oder nicht, nichts übrig, als 1) die Flüchtigkeit zu constatiren, 2) entweder eine Elementaranalyse desselben oder einen Vergiftungsversuch mit einem kleinen Thiere vorzunehmen. Sowohl bei der Destillation aus dem Wasserbade, als auch aus dem Oelbade ging keine Spur des Körpers in die Vorlage über. Es lag demnach kein flüchtiges Alkaloïd, also kein Coniin vor. Zur Constatirung, ob der Körper überhaupt giftig sei, wurde der Rückstand vom verdunsteten, ätherischen Auszuge mit etwas Weizenmehl zu Teich geknetet, und eine Taube mit hieraus geformten Pillen gefüttert. Dieselbe blieb jedoch, trotzdem sie einige Decigramme der Substanz bekommen hatte, ganz gesund. Ueber die wichtigsten Eigenschaften der fraglichen Substanz bemerkt Verfasser ferner: Die Substanz geht sowohl aus alkalischer, als auch aus saurer Lösung in Aether über. Sie bildet beim Verdunsten des Aethers gelbe, ölige Tropfen und bleibt schliesslich als bräunlich-gelbe, harzige Masse zurück, die sich in Alkohol leicht löst, aber nicht daraus krystallisirt und einen eigenthümlichen Geruch besitzt. Sie wird von saurem Wasser aufgenommen, giebt alle Reactionen des Coniins, ist aber nicht flüchtig und nicht giftig.

Ein fernerer Beweis, wie vorsichtig man bei forensischen Untersuchungen verfahren muss. (*Ber. d. deutsch. Chem. Ges. IX., 151. 1876.*)

C. J.

Reinigung der Salicylsäure.

Die im Handel befindliche Säure ist nach Thresh meistens etwas gefärbt. Man erhält sie vollkommen weiss durch Auflösen in dem Vierfachen warmen Glycerins und Zusatz einer grossen Menge kalten Wasser, welches die Säure ungefärbt wieder abscheidet. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 264. July. 1875. p. 43.*) Wp.

Gallennachweis im Harn.

Als ein vorzügliches Mittel, um die Gegenwart von Gallenstoffen im Harn nachzuweisen, empfiehlt Constantin Paul das sogenannte Pariser Violett oder Methylanilinviolett. Yvon hat gleichfalls damit Versuche angestellt und gefunden, dass jenes Reagens mit normalem Harn einen blauen Niederschlag giebt, an dessen Bildung Chlorkalium, Harnstoff, Hippursäure und saures Natriumphosphat theilgenommen sind. Enthält dagegen der Harn Gallenstoffe, so fällt jener Niederschlag roth aus und der überstehende Harn ist dichroitisch.) Der rothe Niederschlag wird zum Theil von Alkohol mit granatrother Farbe gelöst, der Rückstand wird von Chloroform aufgenommen, welches sich dadurch hell carminroth färbt. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXIII. pag. 40. Janv. 1876.*)

Dr. G. V.

Bestimmung des Stickstoff- und Eiweissgehaltes der Frauen- und Kuhmilch.

L. Liebermann stellt als Gesamtergebniss vieler Bestimmungen des Stickstoff- und Eiweissgehaltes der Frauen- und Kuhmilch Folgendes hin: 1) Bei der Eiweissfällung nach Brunner und Hoppe-Seyler wird nicht alles Eiweiss gefällt. 2) Die Haidlen'sche Methode — Niedertrocknen auf Gyps etc. — giebt alles Eiweiss. 3) Auch durch Tannin wird dasselbe aus der Milch vollkommen gefällt. 4) Ausser Casein und Albumin giebt es in der Milch noch einen davon verschiedenen Eiweisskörper, doch existiren darin 5) keine anderen Stickstoffträger.

In einem Zusatzartikel erklärt sich Verf. für die Bestimmung des Stickstoffs als Gas, wo es sich um genaue Analyse der Eiweisskörper handle. (*Ann. Chem. u. Pharm. 181. 1. 90.*)

C. E.

Bestimmung des Rückstandes organischer Flüssigkeiten.

Magnier de la source macht auf die Fehler aufmerksam, welche beim Abdampfen einer so leicht veränderlichen Flüssigkeit, wie z. B. des Urins, eintreten und glaubt nach seinen Versuchen schliessen zu müssen, dass

1) Urin nur im vacuum mit grosser Fläche verdunstet werden muss, um einen genauen trocknen Rückstand desselben zu erhalten. Bei 1 — 2 g. Flüssigkeit ist die Operation nach 24 Stunden beendet.

2) Die Fehlergrenze bei diesen Verfahren ist 1 g. p. Liter, wohingegen sie 10 g. und noch mehr sein kann, wenn der Urin bei 100° eingetrocknet wird. Letztere sind ausserdem immer sauer, selbst dann, wenn der Urin alkalisch war. (*Répert. de Pharm. Janvier 1876. p. 4.*) Bl.

Einwirkung von Fünffachchlorantimon auf organische Verbindungen.

SbCl^5 besitzt bekanntlich mit dem Phosphorpentachlorid viele Aehnlichkeit, u. a. die gleiche atomistische Zusammensetzung, das gleiche Verhalten beim Erhitzen, wobei sie die Erscheinung einer Dissociation in Chlor und SbCl^3 resp. PCl^3 zeigen u. s. w. Diese Aehnlichkeit veranlasste Carl W. Sössner zur Untersuchung der Frage, ob sich SbCl^5 bei der Einwirkung auf organische Verbindungen dem PCl^5 analog verhält, oder ob sich Verschiedenheiten beobachten lassen.

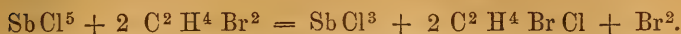
1. SbCl^5 und Chloroform. Die Substanzen werden in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° erhitzt. Der Inhalt besteht dann aus einem weissen, krystallisirten Körper (SbCl^3) und aus einer schweren Flüssigkeit — vierfach-Chlorkohlenstoff. Die Reaction verläuft glatt nach folgender Formel:



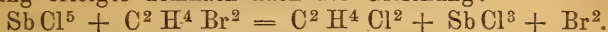
SbCl^5 vermag also das letzte Wasserstoffatom im Chloroform direkt durch Chlor zu ersetzen, grade wie es beim Behandeln von Chloroform mit Chlor im Sonnenlichte geschieht. PCl^5 vermag dies nicht.

2. Verhalten zu Bromäthyl und Aethylenbromid. Lässt man $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$ zu SbCl^5 fliessen, so wird unter ziemlich heftiger Reaction das Brom ausgeschieden, während Chlor an seine Stelle tritt; das Chloräthyl entweicht.

Bringt man Aethylenbromid und SbCl^5 in gleichen Molecülen zusammen, so färbt sich nach wenigen Augenblicken die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Brom rothbraun und nach gelindem Erwärmen ist die Umsetzung beendet. Es resultirt Aethylenchlorobromid $\text{C}^2\text{H}^4\text{ClBr}$ eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 1.689 spec. Gew. bei 19°. Die Reaction ist also:



Bei der Anwendung von 2 mol. SbCl^5 auf 1 mol. Aethylenbromid und gelindem Erwärmen, erhielt der Verfasser nachher bei der Destillation Aethylenchlorid $\text{C}^2 \text{H}^4 \text{Cl}^2$. Die Umsetzung erfolgte demnach nach der Gleichung:



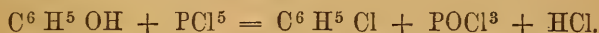
PCl^5 wirkt unter den entsprechenden Verhältnissen auf $\text{C}^2 \text{H}^4 \text{Br}^2$ nicht ein.

3. Die Einwirkung von SbCl^5 auf Benzol geht gut von Statten. Bei langsamem Eintragen von reinem $\text{C}^6 \text{H}^6$ in SbCl^5 tritt Erwärmung ein und es entweichen grosse Mengen von HCl -Dämpfen. Giesst man die Masse dann in Salzsäure, so scheidet sich eine schwere Flüssigkeit ab, welche durch Waschen mit Natronlauge von den Antimonverbindungen befreit und dann rectificirt wird. Es ist Monochlorbenzol:



Phosphorpentachlorid wirkt so gut wie gar nicht auf Benzol.

4. Auf Phenol ist die Einwirkung eine so äusserst heftige, dass trotz der tropfenweisen Hinzufügung und trotz Abkühlung die ganze Masse spritzte und sich schwärzte. Chlorphenole waren nicht zu erhalten. PCl^5 ersetzt dagegen im Phenol die Hydroxylgruppe durch Chlor und liefert Chlorbenzol:



Dagegen lässt sich durch Einwirkung von SbCl^5 (etwas mehr, als die Theorie verlangt) auf Salicylsäure leicht Mono- und Dichlorsalicylsäure erhalten, die durch Krystallisation leicht zu trennen sind. Aus Benzoësäure erhält man Chlorbenzoësäure, während die entsprechende Einwirkung von PCl^5 Benzoylchlorid liefert.

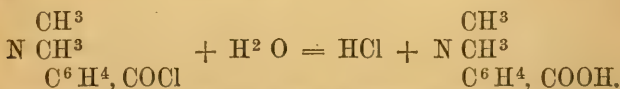
Es ist demnach das Verhalten von SbCl^5 gegen organische Verbindungen total verschieden von dem des PCl^5 . Phosphorpentachlorid wirkt hauptsächlich substituierend auf die Hydroxylgruppe, unter Bildung von Phosphoroxychlorid. Das Antimonpentachlorid dagegen giebt einfach Chlor ab, welches an Stelle der Wasserstoffatome tritt, lässt dagegen die Hydroxylgruppen unverändert. (*Journ. f. pract. Chem. Bd. 13. S. 418.*) C. J.

Zur Synthese organischer Säuren mittelst Chlor- kohlenoxyd.

W. Michler condensirte in einer Röhre COCl^2 mittelst einer Kältemischung, trug in die Flüssigkeit Dimethylanilin ein und erwärmte im zugeschmolzenen Rohre eine Stunde lang auf 50° . Der Inhalt stellte eine blaugefärbte von Kristallen durchgezogene Masse dar. Durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Alkohol und Abpressen zwischen Filtrirpapier wurde der Farbstoff vollständig beseitigt und nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol schieden sich breite, farblose Nadeln von Dimethylamidobenzoësäure aus. Die Reaction verläuft jedenfalls, wie folgt:



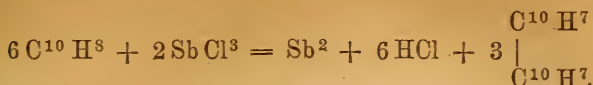
Aus dem so erhaltenen Dimethylamidobenzoësäurechlorid wird dann durch Einwirkung von $\text{H}^2 \text{O}$ die freie Säure erhalten:



Dieselbe Säure wurde durch mehrstündiges Erhitzen von 3 Mol. KOH, 2 Mol. Jodmethyl und 1 Mol. Paramidobenzoësäure am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhalten. (*Ber. d. d. chem. Ges. IX, 400.*) C. J.

Ein bequemes Verfahren zur Erhaltung condensirter Kohlenwasserstoffe.

Watson Smith hatte bereits früher gefunden, dass durch eine glühende Röhre geleitetes Naphtalin Wasserstoff abspaltet und sich in einen condensirten Kohlenwasserstoff — Isodinaphtyl — verwandelt. Neuerdings hat er gefunden, dass die Ausbeute eine bedeutend ergiebigere ist, wenn man Naphtalindampf zusammen mit flüchtigen, leicht reducirbaren Metallchloriden durch ein lebhaft glühendes Glasrohr leitet. Durch Umkrystallisiren aus Benzol, Eisessig u. s. w. wurde das Isodinaphtyl ganz rein und in den charakteristischen, dünnen Tafeln erhalten. Die Umsetzung (mit Antimontrichlorid) erfolgt nach der Gleichung:



Das Zinntetrachlorid wirkt noch leichter auf das Naphthalin ein. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 467.*) C. J.

Dinitroverbindungen der Fettreihe.

Edm. ter Meer hat die von V. Meyer und seiner Schule mit so vielem Erfolg erweiterte Gruppe der Nitrokörper der Fettreihe durch Auffindung und Darstellung von Dinitroverbindungen noch mehr bereichert. Aus der umfangreichen Untersuchung heben wir nur das Hauptsächliche hervor: Aus Di- und Mono-bromnitroäthan wurde mittels KOH und KNO^2 , Dinitroäthankalium dargestellt. Daraus entstehen durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure, Hydroxylamin, Ammoniak, Essigsäure und wenig Aldehyd. Behandlung mit Natriumamalgam liefert ein intermediäres, nicht genau bislang zu bestimmendes Product, wahrscheinlich einen Azokörper. Dinitroäthan liefert mit Brom ein Monobromderivat, das mit Alkalien leicht in Dinitroäthankalium und Bromid zerfällt.

Dinitromethan gelang es nicht zu isoliren, wohl aber das Dinitropropan, welches im Verhalten der Aethanverbindung sehr ähnelt. (*Ann. Chem. u. Ph. 181. 1. 1.*) C. E.

Chlorirung von Kohlenwasserstoffen.

Nach V. Merz und F. Krafft liefern die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe bei erschöpfender Chlorirung schliesslich Perchlormethan und Perchloräthan, die eigentlichen Benzolkohlenwasserstoffe werden auf den Kekulé'schen Benzolkern reducirt, wobei ausser dem einen oder auch beiden obigen Chlorkohlenstoffen, selbstverständlich Perchlorbenzol entsteht. G. Knoff hat diese Untersuchung auf aromatischem Gebiete wieder aufgenommen, und auf verschiedene Gruppen von Verbindungen ausgedehnt. Es zeigte sich hierbei, dass die grosse Mehrzahl der aromatischen Substanzen, wenn sie mit überschüssigem Chlorjod nöthigenfalls bis auf circa 360° erhitzt werden, Perchlorbenzol und eventuell einzeln oder zusammen Perchlormethan und Perchloräthan liefern. Die verschiedenen Hydroxylbenzole wie Phenol, Kresol, Thy-

mol u. s. w. gehen relativ leicht in Perchlorbenzol über; ihr Sauerstoff wird in Form von CO^2 abgespalten. Knoff erhielt ferner Perchlorbenzol aus Diphenyläthan, Anthracen und Naphtalin. Die Umwandlung geht allerdings zum Theil nur schwierig vor sich. Weit energischer wie Chlorjod scheint Antimonpentachlorid zu wirken. Diese Resultate sprechen unbedingt für Kekulé's Auffassung der aromatischen Körper als Benzolderivate, indem der Beweis dafür hier so zusagen zweifellos vorliegt, in den herausgelösten und zur Perchlorverbindung abgesättigten Benzolkernen. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 1048.*) C. J.

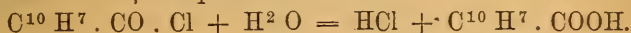
Eine neue dem Alizarin isomere Säure

fanden E. Schunk und H. Römer unter den Producten, welche das künstliche Alizarin begleiten. Sie hat die Zusammensetzung $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^4$, ist isomer, aber nicht identisch mit der Anthraflavinsäure, krystallisirt aus Alkohol in zolllangen, gelben Nadeln. Kaltes Barytwasser löst die Säure mit dunkelrother Farbe, ebenso Kalkwasser. Durch Schmelzen mit Alkali geht die Substanz in ein Product über, welches sich in H^2O mit rothvioletter Farbe löst. Eine nähere Untersuchung behalten sich die Verfasser vor. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1628.*) C. J.

Zur Kenntniss der β -Naphtoësäure.

Genauer untersucht war bis jetzt nur die α -Säure; über die β -Säure berichtet Paul Vieth. Sie wurde dargestellt dadurch, dass conc. H^2SO^4 8 Stunden lang bei $150-160^\circ$ auf Naphtalin einwirkte. Die hierbei erhaltene β -Naphtalinsäure wurde durch KCy in das Cyanid und dieses auf bekannte Weise durch KOH in die Säure übergeführt. Das Kalisalz $\text{C}^{11}\text{H}^7\text{O}^2\text{K} + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ krystallisirt in gelben, fettglänzenden Blättchen, in H^2O und $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$ sehr leicht löslich. Gerade so das Natronsalz. Das Silbersalz $\text{C}^{11}\text{H}^7\text{O}^2\text{Ag}$ bildet einen weissen, amorphen Niederschlag. Das Magnesiumsalz $(\text{C}^{11}\text{H}^7\text{O}^2)^2\text{Mg} + 5\text{H}^2\text{O}$, Kalksalz $(\text{C}^{11}\text{H}^7\text{O}^2)^2\text{Ca} + 3\text{H}^2\text{O}$ und Barytsalz $(\text{C}^{11}\text{H}^7\text{O}^2)^2\text{Ba} + 4\text{H}^2\text{O}$ verwittern schon beim Liegen an der Luft, alle drei sind in H^2O schwer, in $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$ unlöslich oder nur in äusserst geringem Grade löslich. Das β -Naphtoylchlorid, erhalten

durch Destillation der Säure mit PCl_5 , bildet nach dem Abkühlen eine weisse, krystallinische Masse, die bei 43° schmilzt und bei $304\text{—}306^\circ$ siedet. Es löst sich unverändert in Aether, Benzol und Chloroform; setzt sich mit Alkohol zu Salzsäure und β -Naphtoësaurem Aethyläther, mit Wasser zu Salzsäure und β -Naphtoëssäure um.



Der Aethyläther $\text{C}^{10}\text{H}^7 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}^2\text{H}^5$ ist eine bei 308 bis 309° siedende ölige Flüssigkeit, in Alkohol, Aether und Chloroform löslich. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1278.*)
C. J.

Trinitrobenzol,

$\text{C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)^3$ stellte Paul Hepp dar, indem er Metadinitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure und höchst conc. Salpetersäure in zugeschmolzener Röhre einen Tag bei 80° und 2 bis 3 Tage bei $130\text{—}140^\circ$ digerirte. Das Trinitrobenzol bildet aus Alkohol krystallisirt weisse Blättchen oder farrenkrautartig verzweigte Nadeln vom Schmelzpunkt $121\text{—}122^\circ$, welche leicht sublimiren. In Wasser und kaltem Alkohol ist es wenig löslich, leichter in Aether und heissem Alkohol. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 402.*)
C. J.

Einwirkung von Blutlaugensalz auf Diazobenzol.

Vermischt man nach P. G. Griess eine wässerige Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit einer kalt gesättigten Lösung von Blutlaugensalz, so bemerkt man sofort einen stark bittermandelölartigen Geruch, und unter lebhafter Stickstoffentwicklung wird eine hellgelbe Masse in beträchtlicher Menge ausgeschieden. Aus dem Reactionsproduct lassen sich drei verschiedene Verbindungen abscheiden:

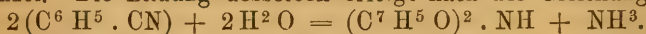
- 1) Eine neue Verbindung von der Formel $\text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{N}^2$.
- 2) Azobenzol $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{N}^2$.
- 3) Ein braunrothes Oel von noch unbekannter Zusammensetzung. $\text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{N}^2$ wird mehrmals unter Anwendung von etwas Theerkohle aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch sie in sehr kleinen, gelben, geschmacklosen Blättchen erhalten wird, die bei 150° schmelzen und sich in höherer Temperatur ohne wesentliche Zersetzung verflüchtigen. Sie ist in heissem

Alkohol ziemlich löslich, sehr schwer dagegen in kaltem und gar nicht in Wasser.

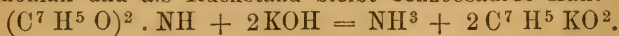
Azobenzol $C^{12}H^{10}N^2$. Der oben erwähnte bittermandelölartige Geruch ist durch das Auftreten von Spuren eines leicht flüchtigen Körpers bedingt. Durch Pressen zwischen Fliesspapier wird derselbe vom Azobenzol entfernt, und dieses durch Umkrystallisiren aus Alkohol mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften erhalten. Das dritte Reactionsproduct, das rothbraune Oel, ist in der Kälte zäh und dickflüssig, wird aber in der Wärme leicht flüssig. Wird von Alkohol schon in der Kälte ziemlich leicht, von Aether sehr leicht gelöst. Es ist vollkommen neutral und ganz geschmacklos. Einer näheren Untersuchung will es Verfasser demnächst unterwerfen. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 132. 1876.*) C. J.

Dibenzamid.

Dibenzamid erhielten L. Barth und C. Senhofer durch Einwirkung eines Gemisches von Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid auf Cyanbenzol. Nach einiger Zeit ist die Flüssigkeit durchsetzt von einer Menge feiner Nadeln, die abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Das Dibenzamid $(C^7H^5O)^2.NH$ bildet lange, dünne farblose Nadeln, die bei 144^0 schmelzen und bei stärkerem Erhitzen, ohne zu sublimiren, sich zersetzen. In kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in heissem, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Die Bildung desselben erfolgt nach der Gleichung:



Kocht man das Benzamid mit Kalilauge, so entweicht Ammoniak und als Rückstand bleibt benzoësaures Kali:



(*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 975.*) C. J.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Cyanamid und Natriumeyamid

studirte G. Gerlich.

I. Einwirkung von C^6H^5COCl auf CyH^2N in ätherischer Lösung. Verfasser erwartete, dass sich nach der Gleichung

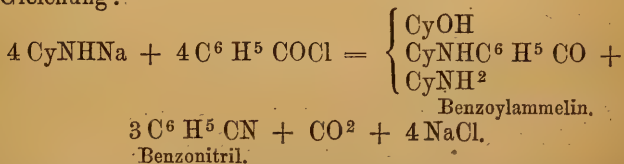


Benzoylcyanamid bilden würden. Die Reaction ging jedoch nicht von statten; achtstündiges Erhitzen einer Probe auf 100^0 im zugeschmolzenen Rohre hatte nur die Ausscheidung einer geringen Menge Dicyandiamid zur Folge. Auch nachdem der Aether abdestillirt und der zähe klebrige Rückstand noch längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt war, liess sich eine völlige Umsetzung nicht erzielen.

II. Einwirkung von Benzoylchlorid auf trocknes Natriumcyanamid. Unter Erwärmung erfolgte eine lebhaft Reaction, bei der sich CO^2 entwickelte. Die Masse hatte eine gelbliche Farbe angenommen und gab bei der Extraction mit Aether eine gelbliche Lösung unter Zurücklassung eines Gemisches von Chlornatrium mit noch einer gelben Substanz. In der ätherischen Lösung liess sich Benzonitril $\text{C}^6 \text{H}^5 \text{CN}$ nachweisen, das nach dem Ausziehen mit Aether zurückgebliebene Pulver wurde durch Auswaschen mit kaltem $\text{H}^2 \text{O}$ vom Na Cl befreit, wobei Kohlensäurebläschen und schwacher Benzonitrilgeruch auftraten. Wie die weitere Untersuchung zeigte, bestand das Pulver aus einem in Aether löslichen und einem darin unlöslichen Antheil. Zur Trennung derselben wurde eine conc. alkoholische Lösung mit 3 Volumen Aether versetzt, wodurch der eine Bestandtheil in Form eines voluminösen, gelblichweissen Körpers ausgefällt wurde. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $\text{C}^{10} \text{H}^9 \text{N}^5 \text{O}^2$, welche die des Monobenzoylammelin's ist:



der Gleichung:



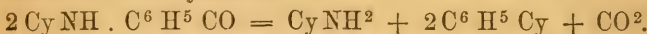
Das bei der Ausfällung des Benzoylammelins erhaltene alkoholisch-ätherische Filtrat hinterliess bei der Destillation einen gelben harzigen Rückstand, aus dem weder durch längeres Geschmolzenhalten, noch durch wiederholtes Abdampfen mit Alkohol eine reine krystallisirbare Verbindung zu isoliren war. Eine weitere Untersuchung behält sich Verfasser vor.

Ferner wurde untersucht die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumcyanid bei Gegenwart von Aether. Die sämmtlichen Resultate der Arbeit lassen sich, wie folgt, zusammenfassen:

1) Benzoylchlorid und Cyanamid wirken weder bei Gegenwart von Aether, noch für sich erhitzt in der erwarteten Weise auf einander ein.

2) Benzoylchlorid und trocknes Natriumcyanid geben Benzoylammelin, Benzonitril, Kohlensäure und Chlornatrium.

3) Benzoylchlorid und Natriumcyanid bei Gegenwart von Aether geben Chlornatrium und Benzoylcyanid, welches sich schon bei seiner Bildung theilweise zersetzt in Benzonitril, Kohlensäure und Cyanamid



4) Das Benzolcyanid polymerisirt sich bei längerer Digestion seiner ätherischen Lösung theilweise zu Tribenzoylmelamin: $(\text{CyNHC}^6 \text{H}^5 \text{CO})^3$.

Das Cyanamid und seine Derivate sind alle leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, polymerisiren leicht und sind überhaupt sehr veränderliche Körper. (*Journ. f. pract. Chemie. Bd. 13. S. 270. 1876.*) C. J.

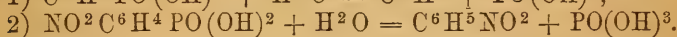
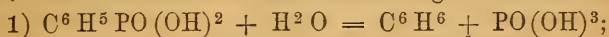
Einwirkung von Aethylnitrat auf Benzoësäure bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure.

F. Fittica beabsichtigte auf diese Weise zu dem Aether einer Nitrobenzoësäure zu gelangen. Die Benzoësäure wurde in theoretisch berechneter Menge in absolutem Aether gelöst, die entsprechende Menge Aethylnitrat zugefügt und das Gemisch in conc. $\text{H}^2 \text{SO}^4$ einfließen gelassen. Nach der Einwirkung wurde die Masse in Wasser gegossen, die oben schwimmende, ätherische Schicht abgetrennt, vom Aether befreit, das so gewonnene schwarzbraune Oel anfangs mit Natriumcarbonatlösung, später mit warmem Wasser ausgewaschen, darauf mit Wasserdampf destillirt und rectificirt. Bei der Destillation schieden sich im Kühler bei 41° schmelzende Krystalle von Metanitrobenzoësäureäther ab. Die aus dem der Rectification unterworfenen Oele nach mehrfachem Umkrystallisiren erhaltene Säure war schwach gelblich, geschmacklos und bestand aus kleinen, in heissem Wasser leicht löslichen Nadeln, welche zwischen $136-137^\circ$ schmolzen und

bei 130° wieder erstarrten; eine Verbindung von Benzoë-
säure und Nitrobenzoëssäure. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges.*
IX, 794.) C. J.

Verhalten von Phosphenylsäure und Nitrophosphenyl- säure beim Erhitzen mit Natronkalk.

Nach A. Michaelis und E. Benzinger zersetzen sich
Phosphenylsäure und Nitrophosphenylsäure beim Erhitzen mit
Natronkalk beziehungsweise in Benzol und Phosphorsäure,
und in Nitrobenzol und Phosphorsäure resp. phosphorsaures
Salz. Die Reactionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:



Bei der letzteren Umsetzung enthält die übergehende
Flüssigkeit viel Anilin, da Nitrobenzol beim Destilliren über
glühenden Natronkalk zum grössten Theil in Anilin übergeht.
(*Ber. d. d. chem. Ges. IX, 517.*) C. J.

Orthoamidophenetol.

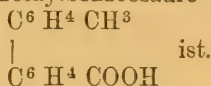
Erhitzt man, nach A. Groll, äquivalente Mengen Nitro-
phenolkalium und Bromäthyl (mit Alkohol verdünnt) mehrere
Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 140—160°, so tritt
vollständige Zersetzung unter reichlicher Abscheidung von
KBr ein. Durch Destillation erhält man ein tiefgelbes Oel,
den Nitrophenoläthyläther $\text{C}^6\text{H}^4\text{NO}^2\text{OC}^2\text{H}^5$.

Durch Reduction des Aethers mit Zinn und HCl, Ent-
fernung des Sn durch H^2S und Zersetzung der salzsauren
Verbindung durch Natronlauge, erhält man bei der Destillation
die entsprechende Amidoverbindung als farbloses, bei 228°
siedendes Oel.

Wirkt auf diesen Orthoamidophenoläthyläther Bromäthyl,
so erhält man eine prachtvoll krystallisirte Verbindung, die
sich bei der Analyse als bromwasserstoffsäures Salz einer
weiter äthylirten Base erweist. Durch Natronlauge wird aus
diesem Salz eine neue Base abgeschieden, mit deren Unter-
suchung Verfasser noch beschäftigt ist. (*Journ. f. pract.*
Chemie 12, 207.) C. J.

Ueber die Oxydation des Ditolyls

berichtet O. Döbner. Das reine krystallisirte Ditolyl wurde in Eisessig gelöst und mit Chromsäure oxydirt. Beim Verdünnen mit H^2O schied sich eine Säure aus, die sich als Diphenyldicarbonsäure erwies. Sie ist in allen Lösungsmitteln unlöslich, schmilzt nicht, sublimirt nicht und liefert sehr schwer lösliche Salze. Durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl wird die Säure in den Aethyläther übergeführt von der Formel $C^{12}H^8(COOC^2H^5)^2$. Neben der Diphenyldicarbonsäure tritt bei nicht zu Ende geführter Oxydation des Ditolyls eine in Alkohol lösliche Säure auf, die durch weitere Oxydation in erstere übergeht, jedenfalls also die zunächst gebildete Toluylenzoesäure



(*Ber. d. d. chem. Ges. IX, 271.*)

C. J.

Phenylbutyl

erhielt Br. Radziszewski durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine Mischung von Chlor- oder Brombenzyl und normalen Propyljodür. Man braucht nur einige Stunden auf einem Sandbade zu digeriren, dann abzudestilliren und schliesslich über Natrium zu rectificiren. Das normale Phenylbutyl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch, siedet constant bei 180° und hat bei 16° 0,8622 spec. Gewicht. Durch Einwirkung von Brom auf das siedende Phenylbutyl erhält man ein Substitutionsproduct, das bei der Destillation Bromwasserstoffsäure verliert. Es scheint, dass dabei gleichzeitig zwei verschiedene Körper entstehen, von denen der eine sich leicht polymerisirt, während der zweite, ohne sich zu ändern, sich erwärmen und destilliren lässt. Letzterer siedet bei 186° und ist das normale Phenylbutylen $C^6H^5C^4H^7$. Derselbe verbindet sich mit Brom und liefert einen aus Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln krystallisirenden Körper von der Zusammensetzung $C^{10}H^{12}Br^2$, welcher bei $70 - 71^{\circ}$ schmilzt. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 260.*) C. J.

Jodoform in Tinctura jodi decolorata.

Die Tinctur wird nach Darling bereitet, indem man Jod mit unterschwefligsaurer Natronlösung erwärmt und dann Alkohol und Ammoniak hinzusetzt. Bei dem Zusatz des Alkohols beobachtete der Verfasser die Ausscheidung von Jodoform, dessen Bildung er sich so erklärt, dass aus Ammoniak und Jod Jodammonium und unterjodigsaures Ammoniak entstehe, welches letztere mit dem Alkohol eben so Jodoform bilde, wie der Chlorkalk mit Alkohol Chloroform bildet. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 316. July 1876. p. 42.*) Wp.

In der Rinde von Xanthoxylum fraxineum

fand Lloyd eine ziemliche Menge einer krystallinischen Substanz, die medicinisch noch keine Verwendung gefunden zu haben scheint. Sie ist farb- und geschmacklos, unlöslich in kaltem, sehr leicht löslich in siedendem Wasser, etwas löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem Alkohol. Durch Salpetersäure wird sie gelb gefärbt und löst sich auch etwas mit gelber Farbe. Sie ist in Schwefelsäure leicht löslich und giebt eine schöne klare, dunkelrothe Lösung, die durch Wasserzusatz einen farblosen Niederschlag in farbloser Flüssigkeit giebt. Dieser Niederschlag hat dieselben Eigenschaften wie die Originalsubstanz. Bei 212° F. (100° C.) zersetzt sich die schwefelsaure Lösung: sie entwickelt schwefelige Säure und bildet einen schwarzen Niederschlag. Wird dann Wasser zugesetzt, und die Mischung filtrirt, so ist das Filtrat farblos. Alkalische Kupfervitriollösung wird durch die Substanz nicht reducirt; Prüfung auf Glucose ergiebt kein Resultat. Sie bildet mit verdünnter Säure keine Salze. Aetzkali scheint keine Wirkung auf diese Substanz zu haben. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Sér. Vol. VI. 1876. pag. 226.*) R.

Ueber die behauptete Gegenwart von Tannin in Rad. Gentianae

hat John M. Maisch eine ausführliche Abhandlung publicirt.

Rad. Gentianae luteae ist wegen ihrer Bedeutung als Arzneimittel während der letzten sechszig Jahre vielfach

untersucht, aber keine Analyse hat Tannin ergeben. Zuerst 1815 Schrader, 1818 Henry, Guillemin und Foecquemini, 1821 Henry und Caventou, 1836 Denis, 1837 Trommsdorff und Claude Leconte, 1838 Dulk, 1847 Baumert, 1861 Hermann Ludwig, 1862 Kromayer, 1874 Hlasiwetz und Habermann. Allerdings war die Absicht mancher dieser Untersuchungen nur, den Bitterstoff, die Gentian- oder Gentisinsäure zu isoliren, doch ist nicht anzunehmen, dass das so leicht zu ermittelnde Tannin übersehen worden sei, besonders da Henry und Caventou, Leconte und Dulk darauf ausgingen, alle Bestandtheile der Enzianwurzel festzustellen.

Die Resultate der Chemiker werden durch die Beobachtungen der Aerzte, namentlich durch Pereira bestätigt, ausserdem erwähnt kein englisches, französisches oder deutsches Werk über *Materia medica* das Tannin oder einen ihm ähnlichen Stoff als Constituens dieser Wurzel.

Ueberraschend musste es daher sein, dass E. L. Patsch im Massachusetts College of Pharmacy mittheilte, er habe im Enzian Tannin gefunden. Er stützt seine Angabe auf das Verhalten von Eisenchlorid gegen zusammengesetzte *Tinctura gentianae* und scheint unglücklicherweise zu übersehen, dass diese Tinctur Pomeranzenschale enthält, deren weisses Parenchym sich mit Eisensalzen tief schwarz färbt, nach Flückiger und Hanbury wahrscheinlich wegen seines Gehaltes an einer Gerbstoffsubstanz.

Ueber die Wirkung von Eisensalzen auf Enzian haben die oben angeführten Untersuchungen Licht verbreitet. Henry erwähnt schon die durch Eisenchlorid hervorgebrachte schwarze Färbung mit dem, was er Enzianbitter nennt, was aber der gelbe Farbstoff der Wurzel ist. Baumert sagt, dass die alkoholische Lösung reiner Gentiansäure mit Eisenchlorid einen rothbraunen Niederschlag giebt, und Ludwig findet, dass die wässrige Lösung des Extracts eine Substanz erhält, die unter Umständen eine dunkelgrüne Fluorescenz giebt.

Durch eine Anzahl Versuche bestätigt Maisch diese Verhalten. Die Gerbstoffe geben je nach ihrer Concentration mit Eisensalzen dunkelblaue oder dunkelgrüne Färbungen und Niederschläge, man muss sich aber erinnern, dass zahlreiche andere Stoffe anscheinend ähnliche Reactionen geben, ohne auch nur im Geringsten mit Tannin in Verbindung zu stehen. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 117 — 121.).

An einer späteren Stelle verwahrt sich Patsch gegen die Annahme, dass er die Pomeranzenschaale in der zusammengesetzten Enziantinctur übersehen habe, und erwähnt, dass er seine Untersuchungen noch nicht für beendet ansieht, sondern fortsetzen werde. (*Ibidem*, pag. 188.). R.

Ueber den Atropingehalt der Belladonnaextracte

stellte Joseph Le Roy Weber Untersuchungen an und kommt zu den Resultaten: 1) dass die amerikanischen Belladonnaextracte mehr Atropin enthalten, als die importirten. Das alkoholische Extract der Vereinigten Staaten-Pharmacopöe enthält 2,571 Procent Atropin. Es hat dies ohne Zweifel seinen Grund in der Darstellungsweise; die amerikanischen Extracte werden aus den Blättern durch Alkohol dargestellt, die andern aus dem ausgepressten Saft. 2) Dass die Extracte, welche das wenigste Atropin enthielten, wässrige waren. Ein sechs Jahre altes aus dem eingedampften Saft enthielt 0,904; ein anderes, 1869 von Merck dargestelltes 0,275 Procent Atropin. Es geht daraus hervor, dass die Präparate sich mit der Zeit verschlechtern, denn es ist anzunehmen, dass frisch dargestellte wässrige Extracte von Belladonna, Hyoscyamus und Conium von besserer Qualität sind als nach einigen Jahren. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 145 seq.). R.

Mahonia ilicifolia.

Dieser schöne Zierstrauch, mit seinen frühzeitigen, zarten, gelben, traubenartigen Blüthen, welcher bis jetzt nur hier und da angetroffen wird, ist nach Js. Pierre auch seines Nutzens wegen anzubauen.

Seine traubenartigen Früchte geben durch Gährung einen schön roth gefärbten, aber herben Wein, welcher zu Mischungen mit Weine schon seiner Farben wegen oft Verwendung finden mag. Der Alkoholgehalt dieses Weines ist ca. 7 bis 8 % und hat der rectificirte Alkohol desselben den Geruch und Geschmack des Weinalkohols.

Ausserdem können nach Lailier die Mahoniakörner ein Surrogat des Kaffees abgeben, wenn sie wie jene geröstet und gemahlen angewandt werden. (*Répertoire de Pharmacie*. No. 10. Mai 1876. p. 295.). Bl.

„Ginseng.“

Die von der Pharmacie Europas stark über die Achsel angesehene Radix Ginseng erfreut sich nicht allein in ihrer chinesischen Heimath heute noch eines ausgezeichneten Ansehens, sondern hat auch in verschiedenen amerikanischen Dispensatorien Aufnahme gefunden. Lockhart's Medical Missionary in China erzählt uns, dass man sich in China häufig mit dieser Wurzel — bekanntlich von Panax Schinseng stammend — Geschenke mache. In diesem Fall befindet sich das kostbare Aphrodisiacum in einem silbernen Behälter und letzterer selbst wieder in einem grösseren ähnlichen von Kupfer. Der Raum zwischen beiden wird mit Wasser und Reis gefüllt, zur Ginsengwurzel im Silberkesselchen selbst Wasser gebracht und der ganze Apparat so lange ans Feuer gestellt, bis der Reis im äusseren Behälter gar gekocht ist, worauf dann der Ginsengtrank als fertig gilt und genossen wird. Ausserordentlich ist die Sorgfalt, mit welcher die chinesischen Händler diese Drogue in einer Art von Sanctuarium vor allen Schädlichkeiten geschützt in einer Weise aufbewahren, an der selbst das Auge eines deutschen Apothekenrevisors Nichts auszusetzen finden würde; Luft, Licht, Feuchtigkeit, Alles ist ausgeschlossen und überdies jede einzelne Wurzel besonders eingewickelt, je nach ihrem Werthe, der zwischen 6 Dollar und 400 Dollars per Unze variirt, in Stoffe von verschiedenem Material und verschiedener Farbe.

Nordamerika hat versucht, an Stelle der ächten Wurzel die von Panax quinquefolium nach China zu importiren und einzubürgern, aber mit negativem Erfolg, so dass dieser Handel schon sein Ende erreicht hat. (*The Chicago Pharmacist*. Vol. IX. No. 3. Pag. 75.).

Dr. G. V.

Bestandtheile des Jaborandi.

Etwas post festum, nachdem der therapeutische Ruf des Jaborandi den Zenith schon überschritten, veröffentlicht E. Hardy eine Zusammenstellung der wesentlichen Bestandtheile dieser Drogue.

Aus ihrem wässerigen Auszuge lässt sich durch eine Reihe passender Manipulationen der wirksame Stoff, das Pilocarpin, in Gestalt einer etwas klebrigen Masse gewinnen, welche krystallisirbare Salze liefert. Ins Blut gebracht setzt sie die Herzaction bis zum Stillstand herunter, beschränkt die

Harnsecretion, um dafür die Transpiration und Speichelabsonderung bedeutend zu erhöhen, und zeigt entschiedenen Antagonismus gegenüber dem Atropin. Die Destillation von 10 Kilog. der Blätter mit Wasser ergab 52 g. eines ätherischen Oeles, von welchem der grössere Theil bei 178°, ein kleinerer bei 250° siedet. Der erstere, das Pilocarpin, ist farblos, von 0,852 spec. Gewicht bei 18° und nach der Formel $C^{10}H^{16}$ zusammengesetzt, also in die Klasse der Terpene gehörig. Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas, welches in grossen Mengen absorbiert wird, entstehen zwei Bichlorhydrate des Pilocarpins, aber kein Camphor. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXIII. pag. 95. Févr. 1876.*) Dr. G. V.

Raiz del Indico

ist der Name einer Pflanze, die im Mexiko längs des Rio Grande wächst, und deren Wurzel als Adstringens benutzt wird. Die Pflanze hat fleischige, spindelförmige Wurzeln, deren mehrere zusammen von einem Punkte ausgehen. Sie sind fast cylindrisch, 3 bis 6 Centimeter im Durchmesser, 7 bis 9 Centimeter lang. Die korkige Rinde ist von einer bräunlichen, runzeligen Schicht bedeckt und ist durch einen dunkeln Cambiumstreif von der innern marklosen Substanz getrennt, die gelblich braun oder röthlich gefärbt ist. Ein Querschnitt zeigt einen, bisweilen zwei concentrische gelbe Ringe und dunkle Harzpartikel, die in Strahlen angeordnet sind.

Wegen Mangels an Blüten konnte die Pflanze nicht classificirt werden.

Die chemische Untersuchung der Wurzel von Voelcker ergab: Chrysophansäure, Wachs, Tannin (durch Normalleimlösung zu 23,16 Proc. bestimmt), Aporetin, Phäoretin, Erythroretin, Zucker, Eiweiss, Gummi, Stärke; oxalsauren und äpfelsauren Kalk in den Blättern. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 49 seq.*) R.

Salicylsaures Ammon als Ersatz der Salicylsäure zum innerlichen Gebrauche.

Um die Schwierigkeiten, welche die Darreichung von Salicylsäure in freier Form verursacht, zu überwinden, suchte

J. Martenson nach einer Verbindung, die sich im Magensaft leicht zersetzt, und fand derselbe die Verbindung mit $H^3 N$ hierzu am geeignetsten.

Das salicylsaure Ammon wird dargestellt, indem man im Wasser fein zertheilte Salicylsäure mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak sättigt, die Lösung im Wasserbade hinlänglich eindampft, wo dann das Salz in glänzenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln auskrystallisirt. Die wässrige Lösung ist länger haltbar, schmeckt süsslich, fade und scheidet auf Zusatz von stärkeren Säuren die Salicylsäure in feinen Krystallen ab.

Nach Kolbe hat das Salz die Formel $H^4 NC^7 H^6 O^3$ und das Verbindungsgewicht 156. (*Pharmaceut. Zeitschr. für Russl. Jahrg. 14. pag. 41.*) C. Sch.

Santoninnatron - Albuminat.

Dieses von Carlo Pavesi als Wurmmittel empfohlene Präparat wird erhalten, indem man 1 Thl. Santonin mit 4 Thl. Natronbicarbonat und 2 Thl. trocknes lösliches Eiweiss mit einer genügenden Menge Wasser in einer Porzellanschale mischt und auf $60-70^0$ erwärmt. Nach vollständiger Lösung wird bei gelinder Wärme eingedampft, aufs Neue in heissem Wasser gelöst, filtrirt und das klare Filtrat bei gelinder Wärme zur Trockene verdunstet. Das so erhaltene Präparat bildet blendend weisse, perlmutterglänzende, in Wasser lösliche bitter alkalisch schmeckende Schuppen.

Aus der wässrigen Lösung fallen Mineralsäuren Eiweiss und Santonin. Auf 100^0 C. erhitzt, zersetzt sich das Präparat nicht, bei höherer Temperatur schmilzt es nicht. Jedes Gramm enthält ungefähr 15 Ctgr. Santonin. Das Präparat soll die Nebenwirkung des Gelbsehens, welches dem Santonin eigen ist, nicht zeigen. (*Gaz. di Med. Pab. di Napoli. Pharm. Zeit. Pharm. Zeitschr. für Russl. Jahrg. 14. p. 690.*)

C. Sch.

C. Bücherschau.

Einführung in das Studium der Chemie nach Vorlesungen, gehalten am naturwissenschaftlichen Institut in Florenz von Prof. Hugo Schiff. Berlin, Verlag von Theobald Grieben.

Die vorliegende Arbeit ist nach den eigenen Worten des Herrn Verfassers aus Vorträgen desselben hervorgegangen und ist daher die ganze Anordnung des Stoffes in einer Weise angeführt, wie bei Vorlesungen zu geschehen pflegt. Es wird daher ein Werk dargeboten, welches vorzüglich für Selbststudium berechnet ist. Ausserdem hat der Verfasser die Absicht durch sein Buch auch denen, welche nicht gerade speciell Chemie studiren wollen, einen Einblick in die neueren Forschungen zu verschaffen, und hat er deshalb das mehr Unwesentliche nur oberflächlich berührt, dagegen die Hauptpunkte in sehr ausführlicher und leicht verständlicher Weise behandelt. Das ganze Werk ist in zwölf Kapitel eingetheilt, deren Inhalt in einem Verzeichniss sowohl als auch an der Spitze jedes Capitels kurz angegeben ist, welche Einrichtung die Uebersichtlichkeit bedeutend erhöht.

Die als Beispiele aufgeführten Verbindungen sind anfangs nur durch empirische Formeln, später jedoch, nachdem das Wesen der Constitutionstheorie erklärt, durch Constitutionformeln ausgedrückt und auch graphisch sehr hübsch veranschaulicht.

Druck und Papier ist gut und dürfte das Buch in jeder Beziehung als empfehlenswerth bezeichnet werden.

Jena, im Octbr. 1876.

Dr. Hertz.

Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie, herausgegeben und redigirt von Richard Maly. Band 5: über das Jahr 1875 . . . Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag 1876. 344. S. 8°. M. 11,50.

Wenn bei der grossen Fülle von naturwissenschaftlichen Zeitschriften, welche meist in einem referirenden Theile mehr oder weniger eingehend die laufende Literatur besprechen, ein ausschliesslich über die Fortschritte der Thierchemie berichtendes Organ im 5ten Jahresbände erscheint, so ist das Beweis genug für die Lebensfähigkeit des von allen Fachgenossen gleich anfangs freudig begrüsstten Unternehmens. Der 5te Jahrgang des Maly'schen Jahresberichts schliesst sich im Wesentlichen den 4 früheren Bänden an. Es sind aber in diesem Bände eine Reihe von Verbesserungen eingeführt, auf die Ref. anerkennend hinweisen möchte. Zunächst mag hervorgehoben werden, dass es durch die schon im vorigen Jahre vermehrte Anzahl der Herren Mitarbeiter allein möglich wurde, die zahlreiche über die Thier-

chemie in vielen Zeitschriften zerstreute Literatur eingehender als früher besprechen zu können. Herr Külz behandelte im 4ten Bande Diabetes, dann was auf Glycogenie und Glycogen Bezug nahm; in diesem Bande behandelt er die Kohlenhydrate inclusive dieser Stoffe in einem gemeinsamen Capitel. Im 5ten Bande wurde nämlich in das Capitel „Kohlenhydrate“ auch Diabetes, Glycogenbildung und Glycogen eingereiht. Es ist diese Aenderung als eine durchaus zweckmässige zu bezeichnen. Es würde vielleicht auch für einen anderen Abschnitt manchem eine ähnliche Aenderung nicht unerwünscht sein. Ref. meint das Capitel „Andere Substanzen des Thierkörpers.“ Liese sich aus diesem nicht einiges noch in die anderen mit fest bestimmten Ueberschriften versehenen Capitel übertragen? Lobend dagegen ist wieder anzuerkennen, dass in diesem Jahrgange die einzelnen Abschnitte nur immer von einem Forscher bearbeitet werden, so die Kohlenhydrate, wie schon erwähnt wurde, von Külz, die Milch von Weiske, die französische Literatur, welche im vorigen Jahre von Ritter behandelt wurde, von Nencki. Durch diese in dem 5ten Bande neu eingeführte Vertheilung des Stoffs zeigen die einzelnen Abschnitte ein abgerundeteres, schärferes Gepräge als in den früheren Jahrgängen. Es mag ferner noch hervorgehoben werden, dass einzelne der zu besprechenden Aufsätze sogar durch kurze, zum besseren Verständniss des Referats beitragende Bemerkungen eingeleitet werden, ebenso, dass den Titeln der nicht besprochenen Aufsätze wenigstens eine kurze Inhaltsangabe dieser selbst beigefügt wurde. Schliesslich gereicht das für diesen Jahrgang erweiterte Sachregister der bequemerem Handhabung des Werkes zum wesentlichen Vortheil.

Dass für das kommende Jahr Herr Hoppe-Seyler die Redaction des Jahresberichts übernehmen wird, fügen wir den Herren zur Nachricht bei, welche an die Redaction ihre in die Thierchemie einschlägigen Arbeiten einzusenden gesonnen sind.

Jena.

R. Pott.

Katechismus der Photographie. Von Dr. Julius Schnauss. Dritte, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 30 Abbildungen. J. J. Weber. Leipzig.

Der auf dem Gebiete der Photographie rühmlichst bekannte Verfasser hat diese neue Auflage den bedeutenden Fortschritten der Photographie gemäss erweitert und neu aufgenommen das Kohledruckverfahren, den Collodium-Emulsionsprocess, das Kaffeetrocknenverfahren etc. etc. Die Anordnung ist die alte geblieben. Das Verzeichniss der zur Photographie benötigten Chemikalien in lateinischer, englischer, französischer und deutscher Sprache würde vielleicht noch zweckmässiger sein, wenn die betreffenden Bezeichnungen nebeneinander übersichtlich stünden. Jedem, der sich mit Photographie beschäftigt, sei das Werkchen bestens empfohlen.

Dresden.

Dr. E. Geissler.

ARCHIV DER PHARMACIE.

7. Band, 2. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Nachweis des Colchicins in gerichtlichen Fällen.

Von E. Dannenberg, Apotheker in Fulda.

Die folgenden Versuche wurden in Folge eines Criminalfalles zunächst zu meiner eigenen Belehrung unternommen. Die Lehrbücher, Anleitungen zur Ermittlung von Giften, enthalten zwar die Resultate ungleich zahlreicherer Versuche, als ich sie anstellen konnte, allein sie enthalten eben nur die Resultate, und es ist vielleicht Manchem erwünscht, einmal Einzelversuche nachlesen zu können, wenn er in gleiche Lage kommen sollte, wie ich bei jenem Criminalfalle. Die Literatur ist grade über das Colchicin noch keinesweges überfüllt, und Vergiftungen damit, zufällige, wie selbst culpose, liegen gar nicht so weit ausser dem Bereiche der Möglichkeit, wie man aus der geringen Zahl der bis jetzt bekannt gewordenen Fälle wohl schliessen möchte. Die Landleute kennen, wenigstens in hiesiger Gegend, die schädliche Wirkung der Herbstzeitlose sämmtlich, und ebenso gewiss auch anderwärts innerhalb des bekanntlich grossen Verbreitungsbezirks der Pflanze.

In jenem oben erwähnten Falle lag dringender Verdacht auf Colchicin vor. Es wurden eine Menge genereller Alkaloidreactionen erhalten, aber es gelang nicht, die entscheidende specifische Reaction mit Salpetersäure hervorzurufen. Der Arbeit war Otto's bekanntes Buch „Ausmittlung der Gifte“ zu Grunde gelegt und Aether zum Ausschütteln angewendet worden. Ich fragte mich nun, ob vielleicht ein anderes

Lösungsmittel besser zum Ziele geführt haben würde und die Antwort suchte ich durch die folgenden Versuche. Dragen-dorff empfiehlt in der inzwischen erschienenen zweiten Auflage seines höchst schätzbaren Werkes*) auf S. 259 Benzin und „wenn einmal ein kräftiger wirkendes Lösungsmittel indicirt sein sollte“, Chloroform. Allein er erklärt das Benzin selbst für ein schwaches Lösungsmittel (wie aus dem eben angeführten Worten hervorgeht) und vermuthet nur, dass „es nicht so viele fremde Stoffe lösen werde“. Zudem meint er das wirkliche Benzin (Phenylwasserstoff), dessen Beschaffung, für mich wenigstens, Schwierigkeit hat, und welches jedenfalls anders wirkt, als z. B. das Benzin Hagers, und wieder anders, als das Benzin Otto's**). Ich unterliess daher lieber, „Benzin“ in den Kreis dieser Versuche zu ziehen.

Nebenbei suchte ich die Widerstandsfähigkeit des Colchicins gegen Fäulniss zu prüfen.

Das zu den Versuchen verwandte Colchicin stellte ich mir nach Hübler (Archiv d. Pharm. 1865, März, S. 139 u. f.) dar, jedoch mit etwas abgekürzter Methode, weil ich es für meinen Zweck nicht so absolut rein nöthig hatte, wie Hübler. Unzerkleinerter Colchicumsaamen wurde einmal mit Weingeist von 0,83 sp. G. heiss ausgezogen, nach dem Erkalten colirt***) und die vereinigten Auszüge nach dem Klären durch Destillation concentrirt, nach dem Erkalten filtrirt und das Filtrat durch Bleiessig gefällt. Das überschüssig zugesetzte Blei wurde mit phosphorsaurem Natron entfernt und das Filtrat mit Gerbstoff gefällt, der Niederschlag gewaschen, mit Bleioxyd gemischt und eingetrocknet. Hübler kocht diese trockne Masse mit Weingeist aus, eine Operation, die ich nicht fertig

*) Gerichtl. chem. Ermittlung von Giften 2. Aufl. 1876.

**) Hager („Untersuchungen“) versteht unter Benzin den bei 80—100° übergelenden Theil des amerikanischen Steinöls, Otto das bei 60—80° Uebergelende, analog dem Benzinum petrolei der deutschen Pharmacopöe.

***) Pressen nützt bei der Beschaffenheit des Saamens nichts, wohl aber lohnte es sich, nach dem letzten Auszuge den anhängenden Weingeist nach Zusatz von Wasser durch Destillation wieder zu gewinnen.

brachte wegen ungewöhnlich heftigen Stossens im Kolben und höchst unliebsamen Spritzens, als ich es (selbstverständlich im Dampfbade und unter sorgfältigstem Rühren) in offener Schaaale versuchte. Ich begnügte mich daher mit mehrstündiger Digestion in gelinder Wärme, welche nach dem Abgiesen der (trüben) Flüssigkeit noch zweimal wiederholt wurde. Die erhaltenen Flüssigkeiten klärten sich sehr schwierig und erst nach fünftägigem Filtriren war die etwa drei Pfund betragende Menge leidlich klar. Nach Entfernung des Weingeistes wurde die Fällung mit Gerbstoff und Zersetzung durch Bleioxyd wiederholt, aber nicht zur Trockne, sondern bis zum dicken Brei verdunstet, worauf die Behandlung mit Weingeist und die Filtration besser ging, als das erste Mal. Die klare gelbe Lösung gab nach dem Verdunsten eine dunkelgelbe, gummiartige zähe Masse, die sehr schwer austrocknete und erst nach dreitägigem Stehen auf Dampf, auf einen flachen Teller dünn ausgestrichen zerreiblich wurde. Eine vorherige Reinigung der Gerbsäure und einige andere Vorsichtsmaassregeln, die Hübler noch anwandte, um ein reineres Präparat zu erhalten, liess ich aus dem oben angegebenen Grunde ausser Acht. Die Ausbeute betrug aus 10 Pfund Saamen beiläufig etwas über 9 g. *)

Es ist ein trübgelbes Pulver, beim Reiben im Mörser wie Harz sich anhängend, in Wasser und Weingeist leicht löslich, nach dem es sich anfangs am Boden des Gefässes, in Klümpchen zusammengeballt, festsetzte. Die etwas auffallende Angabe Hüblers (l. c. S. 197), dass es in Aether unlöslich sei, fand ich bestätigt: 30 g. Aether, welche vier Wochen lang über 1 g. unter häufigem kräftigen Schütteln gestanden hatten, hinterliessen keinen merklichen Rückstand. Dies gilt natürlich nur vom wasser- und weingeistfreiem Aether und

*) Meiner Ansicht nach kann man die officinellen Tinct. und Vin. colch. recht gut aus ganzem Saamen bereiten. Nur muss man die Arbeit bei höherer Temperatur in einer Retorte mit Kühler vornehmen und den abdestillirenden Weingeist von Zeit zu Zeit zurückgiessen. Es ist das jedenfalls leichter, als das Stossen des Saamens.

der scheinbare Widerspruch, dass das Colchicin trotz seiner Unlöslichkeit in Aether doch aus wässriger Lösung in diesen übergeht, erklärt sich durch Aufnahme von Wasser seitens des Aethers beim Schütteln. (Andererseits erklärt sich auch wohl daraus die Thatsache, dass der Aether der wässrigen Lösung zur Zeit nur wenig und überhaupt nie alles Colchicin entziehen kann.) Es giebt die für Colchicin geforderten Reactionen gut, die Färbung mit Salpetersäure ist intensiv dunkelblau violett, ich möchte sie mit der Farbe der Blüten von *Muscari racemosum*, oder recht dunkler *aquilegia vulgaris* vergleichen, doch ist sie weniger schön als diese.

Der zu den Versuchen benutzte Aether, wie das Chloroform waren möglichst frei von Weingeist, was ich für durchaus nöthig halte, da ein weingeisthaltiger Aether aus der wässrigen Lösung, die ja von einem weingeistigen Auszuge her stammt, jedenfalls mehr extractive Stoffe aufnehmen wird als ein weingeistfreier. Absolute Entwässerung scheint mir überflüssig, da ja der Uebergang von Wasser in jene Lösungsmittel während des Schüttelns sich nicht vermeiden lässt. Den benutzten Amylalkohol verdanke ich der Güte des Herrn Professor Dr. v. UsLAR, welchen ich darum gebeten hatte, um sicher einen authentisch guten Alkohol zu bekommen. Die angewandte Salpetersäure war frei von salpetriger Säure und wog nahezu 1,4.

Bekanntlich stösst man nach Stas-Otto dadurch leicht auf Colchicin, dass es aus einer sauren wässrigen Lösung beim Schütteln damit in Aether übergeht. Allerdings thun dies noch mehrere „—ine“; von den giftigen: Digitalin, Pikrotoxin, Cantharidin, Atropin, Veratrin, allein theils geben sie die allgemeinen Alkaloid-Reactionen nur theilweise (Digit.), theils gar nicht (Pikrot. Canthar.), theils erscheinen sie, besonders bei einigermaassen saurer Lösung, in so geringer Spur, dass auch nur spurenweise Reactionen erhalten werden können. Giebt also ein in Aether gelöst gewesener Körper einigermaassen copiose Reactionen mit Gerbsäure, Jodlösung u. s. w., so ist der Verdacht auf Colchicin höchst nahe gelegt. Die Entscheidung hängt zuletzt von dem scharfen Erscheinen der

Reaction mit Salpetersäure ab. Diese wird bei gleichzeitiger Anwesenheit fremder extractiver Substanzen leicht verdeckt und modificirt und ist dann, wenn auch vielleicht für Uebungsanalysen noch anzuerkennen, doch für gerichtliche Fälle unbrauchbar. (Vgl. die vierte Versuchsreihe.)

Erste Versuchsreihe.

Diese Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass ich je 50 g. frisches Fleisch, fein gehackt, in 100 g. Wasser aufschlammte und nun Lösungen von 0,02 — 0,01 — 0,005 u. s. f. Colchicin in 20 g. Wasser gelöst, hinzufügte. Die Mischung blieb zwei Tage lang in Digestion zwischen 30 und 40° C. und wurde unterdessen dreimal je eine Stunde lang in ein siedendes Wasserbad eingesetzt, theils um Fäulniss zu verhüten (es war im Sommer), theils um möglichst viel Fleisch-extract in Lösung zu bekommen. Jetzt wurde die sauer reagirende Masse ohne weiteren Zusatz einer Säure mit dem doppelten Volum Weingeist von 0,83 gemischt, unter zeitweiligem Umschütteln nochmals langsam bis zum beginnenden Sieden erwärmt und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat wurde genau nach Otto, Seite 65 ff. *) weiter behandelt, worauf ich hier verweise, da das Buch ja viel verbreitet, auch die Methode bekannt ist. Hervorheben will ich nur vom practischen Standpunkte aus, dass es wesentlich ist, aus der Lösung in absolutem Alkohol beim Verdunsten derselben jede Spur von Weingeist zu entfernen. Die zähe gewordene Extractmasse hält denselben aber hartnäckig zurück und man kommt rascher zum Ziele, wenn man das Extract mit einigen Tropfen Wasser verflüssigt und wieder verdunstet.

Die Ausschüttelungen mit Aether geschahen zuerst mit etwa zwei Volum, welche dann abgegossen und bei Seite gestellt wurden, dann noch viermal mit je fünf bis sechs Volum. Der Aether wurde bis auf einen kleinen Rest

*) Ausmittlung der Gifte, 5. Aufl., welche hier stets verstanden ist, wenn Otto erwähnt wird.

abdestillirt,*) der Rest dann im Schälchen bei gelindeste Wärme eingetrocknet und zu den Reactionen benutzt.

1) 50 Fleisch, 120 Wasser, 0,02 Colchicin. Verhältniss: 2500 Fleisch zu 1 Colchicin. Ganze Verdünnung 8500: 1.

Reactionen mit Gerbsäure, Jod (d. h. Jodjodkaliumlösung), Goldchlorid, Platinchlorid, Phosphormolybdänsäure, Chlorwasser, Quecksilberchlorid, gelangen sämmtlich. Starke Salpetersäure (1,4) färbte intensiv und rein blauviolett, gewöhnliche (officinelle reine) Salpetersäure löste mit gelber Farbe, in welcher beim Hinzufliessenlassen von conc. Schwefelsäure dieselbe blauviolette Färbung, nur verdünnter, entstand.**)

2) Fleisch und Wasser, wie in 1. Colchicin 0,01. Verhältniss: 5000 Fleisch zu 1 Colchicin. Ganze Verdünnung 17000: 1.

Die in 1. angeführten Reactionen erschienen noch deutlich mit Ausnahme von Platinchlorid und Quecksilberchlorid, welche ausblieben. Chlorwasser: unsicher, Goldchlorid: nur Reduction. S. I. und II.: rein und gut, doch nur dunkelviolett, nicht blauviolett zu nennen, besonders Letztere.

3) Fleisch und Wasser wie in 1. Colchicin 0,005. Verhältniss: 10000 Fleisch zu 1 Colchicin. Ganze Verdünnung 34000: 1.

Die generellen Reactionen bleiben sämmtlich aus, nur Gerbsäure giebt schwache, Jod sehr schwache Trübung. S. I. färbt intensiv rothviolett (kirschroth), S. II. ebenso, aber heller, oder vielmehr verdünntes kirschroth.

4) Fleisch und Wasser wie in 1. Colchicin 0,0025. Verhältniss 20000: 1. Ganze Verdünnung 68000: 1.

Keine der generellen Reactionen erscheint, mit Ausnahme geringer Trübung durch Gerbsäure, auch nur andeutungs-

*) Diese Destillation geht einfach aus einem in warmes Wasser gesetzten Kochfläschchen mit aufgesetztem zweimal gebogenen Rohre, dessen äusserer Schenkel in ein in kaltes Wasser getauchtes Glas mündet.

**) Der Kürze halber will ich fortan diese beiden Salpetersäureproben „S. I“ und „S. II“ nennen, die später zu erwähnende Flücker'sche Reaction, sowie Erdmann's Reagens in Bezug auf Colchicin kannte ich damals (Sommer 1875) noch nicht.

weise. S. I. und II. geben deutliche Färbungen, aber heller und verdünnter, wie in 3, geradezu hellrothlila (zart rosafarbig).

Hiernach ist die Reaction mit Salpetersäure eine sehr feine und muss, um Colchicin zu constatiren, unter allen Umständen hervorzurufen gesucht werden. Sie blasst bei grosser Verdünnung aus blau- in rothviolett ab, d. h. bei Gegenwart extractiver Stoffe aus Fleisch, denn bei reinem Colchicin ist diese Rothfärbung auch bei grosser Verdünnung nie so ausgesprochen,*) wie oben.

Zweite Versuchsreihe.

Hier wandte ich statt Fleisch Fleischextract an, um die Einzelarbeiten etwas abzukürzen. Das Extract hatte ich, um es etwas zu verändern, vielleicht mehr leichtlösliche Theile hineinzubringen, mit etwas Salzsäure (1 g. auf 50 g. Extract) versetzt, in der dreifachen Menge Wasser gelöst, auf dem Dampfbade ohne Umrühren (um die Verdunstung langsamer vor sich gehen und dadurch der „Zersetzung“ des Extractes mehr Zeit zu lassen) wieder zum Extract gebracht und diese Operation wiederholt. Das so vorbereitete Extract wurde nun mit Wasser auf 1500 g. verdünnt. Nach Liebig's ursprünglicher Angabe entspricht 1 Thl. Fleischextract etwa 30 Thl. mageren Fleisches, folglich entspricht 1 Thl. jener Lösung 1 Thl. Fleisch. Portionen dieser Lösung wurden nun mit kleinen Mengen Colchicin versetzt, die Salzsäure mit kohlensaurem Natron weggenommen und etwas Weinsäure zugefügt, dann verdunstet, mit Weingeist behandelt u. s. w., und zuletzt, statt mit Aether, mit Chloroform ausgeschüttelt und zwar je nur einmal mit etwa zwei Volum. Das Chloroform wurde durch Destillation im Wasserbade grösstentheils wieder gewonnen und der jeweilige kleine Rest im Schälchen vollends verdunstet. Um sicher zu sein, ob sich nicht durch den Einfluss der Mineralsäure auf die Fleischsubstanz irgend ein Körper gebildet habe, der durch alkalische Reactionen zu Täuschungen

*) Bekanntlich wird die blaue Jodstärke-Reaction bei grosser Verdünnung auch röthlich, ebenso Eisen-Tannin-Reaction.

Anlass geben könnte, wurde ein Theil der Lösung ohne Zusatz von Colchicin derselben Behandlung unterworfen.

1) 200 g. obiger Lösung mit 0,1 Colchicin in 20 Wasser gelöst. Verhältniss: 2000 Fleisch zu 1 Colchicin. Ganze Verdünnung 2200 : 1.

Chloroformlösung gelb, Abdampf-Rückstand derselben schmutzig braunroth, in Wasser trübe löslich. Reactionen mit den in 1. der Ersten Reihe benannten Reagentien sämmtlich befriedigend, z. Th. (Gerbstoff, Jod, Phosphormolybdänsäure) sehr stark. Kaliumquecksilberjodid mit nachfolgendem Zusatz von einem minimum Chlorwasserstoff (Flückiger's Reaction*) gab copiosen Niederschlag; Erdmann's Reagens in der von Dragendorff (2. Aufl.) auf S. 261 angegebenen Modification (Auflösen in Schwefelsäurehydrat und nach 24 stündigem Stehen unter Bedeckung Zusatz eines Minimums starker Salpetersäure) zeigte die dort angegebenen Farbenveränderungen: Grün, Blau, Violett, zuletzt Gelb, deutlich. S. I. und S. II.: Beide sehr schön und intensiv.

2) Lösung wie in 1., doch mit 0,05 Colchicin. Verhältniss: 4000 Fleisch zu 1 Colchicin. Ganze Verdünnung 4400 : 1.

Chloroformlösung hellgelb, deren Abdampfrückstand bräunlich gelb, in Wasser trübe löslich. Reactionen erscheinen noch sämmtlich, die mit Salpetersäure kaum weniger intensiv, wie in 1.

3) Lösung wie in 1. Colchicin 0,02. Verhältniss: 10000 Fleisch zu 1 Colchicin. Ganze Verdünnung 11000 : 1.

Chloroformlösung kaum gefärbt, Abdampfrückstand derselben hellgelb (wie die folgenden), in Wasser trübe löslich.

Reactionen mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid bleiben aus, oder sind doch so unsicher, dass man nur, weil man

*) Bunzl. Pharm. Zeit. 1875. No. 102. (Verhandlungen des Berliner Vereins). Die in obigen Versuchen zu prüfenden Proben enthielten eine Spur freier Weinsäure. Der mit Flückiger's Reagens zu prüfende Tropfen wurde daher stets vorher durch ein nahe darüber gehaltenes in Ammon getauchtes Glasstäbchen neutralisirt. Etwa überschüssig hinein gekommenes Ammon liess sich durch Blasen mit einem Glasröhrchen entfernen.

weiss, dass Colchicin vorhanden, sie zu sehen glauben möchte. Die übrigen sind noch deutlich. Bei Erdmann's Reaction fehlt das Blau, die Farbenveränderung geht aus Grün direct in ein trübes Violett über. S. I. und II. noch stark und schön blaviolett, II, wie stets, verdünnte und reiner blau gefärbt, als I.

4) Lösung wie in 1. mit 0,01 Colchicin. Verhältniss: 20000 Fleisch zu 1 Colchicin. Ganze Verdünnung: 22000 : 1.

Von Reactionen bleiben ausser den in 3. erwähnten noch die mit Chlorwasser und mit Goldchlorid aus. Diese giebt nur Reduction ohne vorherigen Niederschlag. Flückiger's Reaction noch deutlich, Erdmann's Reaction zeigt nur dunklere Färbung, unsicher ob grün oder blau zu nennen (aber nicht etwa braun), rasch in Gelb verblassend. S. I.: sehr deutlich blaviolett, S. II.: heller, fast rein blau.

5) Lösung wie in 1. Colchicin 0,005. Verhältniss: 40000 Fleisch zu 1 Colchicin. Ganze Verdünnung 44000 : 1.

Reactionen mit Gerbsäure, Jod, Phosphormolybdänsäure, Flückiger's Reagens noch deutlich. Letztere jedoch schwach, Erdmann's Reagens zeigt schwache, vorübergehende dunklere Färbung, ohne genau bestimmbare Farbe. S. I.: blaulila, doch nicht rein, schwach ins Braune spielend, S. II. heller, fast rein blau, aber rasch verschwindend.

6) Lösung wie in 1. mit 0,0025 Colchicin. Verhältniss: 80000 Fleisch zu 1 Colchicin. Ganze Verdünnung 88000 : 1.

Von Reactionen erscheinen die mit Gerbstoff (schwach) Jod, Phosphormolybdänsäure (rasche Reduction) und Flückiger's Reagens (schwach, fast unsicher) S. I.: dunkelrothviolett, aber noch ziemlich stark, S. II.: nicht deutlich hervorzurufen, trüb rosa, rasch verschwindend.

7) Lösung wie in 1. mit 0,001 Colchicin. Verhältniss: 200000 Fleisch zu 1 Colchicin. Ganze Verdünnung: 220000 : 1.

Von generellen Reagentien wirkt nur noch Gerbstoff schwach (Vgl. Versuch 8.) S. I. färbt trübe hellrosa. S. II.: nicht hervorzurufen.

8) Der Rest der Lösung (100 g.) ohne Colchicinzusatz.

Im Abdampfückstande der Chloroformlösung gab Gerbstoff eine schwache Trübung, wie in 7, die hier aber jedenfalls nicht von Colchicin herrührte, sondern wohl von einem Restchen Leim aus dem Fleischextract, welches durch das vom Chloroform gelöste Wasser mit herüber genommen war. S. I. färbte braungelb, in Wasser mit hellcitrongelber Farbe löslich, mit Aetzlauge schön dunkelgelb (Pickrins. Natron!). Ist auch die durch Colchicin entstehende Färbung mehr rothgelb, bei grösserer Concentration fast orangeroth,*) so kann sie doch leicht damit verwechselt werden und hat keinen Werth, wenn nicht Blau- oder Violettfärbung durch die Salpetersäure vorherging.

9) Um zu erfahren, ob diese ungleich höhere Leistung des Chloroforms gegenüber dem Aether etwa darin ihre Erklärung finde, dass die Ausziehung aus Fleischextract leichter sei, als aus Fleischmasse selbst, und zugleich um dem Vorwurfe zu begegnen, dass ich die Versuche der ersten und zweiten Reihe nicht unter gleichen Umständen (das eine Mal aus Fleisch, das andere Mal aus Extract) angestellt habe, wurde der Versuch 4. der ersten Reihe wiederholt, aber hier mit Chloroform (2 Volum der wässrigen Lösung) ausgeschüttelt:

50 feinertheiltes Fleisch, 120 Wasser mit 0,0025 Colchicin. Verhältniss: 20000 Fleisch zu 1 Colchicin. Ganze Verdünnung 68000 : 1.

Verdunstungsrückstand der Chloroformlösung schmutzig gelb, seine Lösung in Wasser ziemlich klar. Reactionen mit Gerbstoff, Jod, Phosphormolybdänsäure erscheinen ziemlich deutlich, etwa die Mitte haltend zwischen denen der Vers. 5 und 6. Flückiger's Reaction schwach, aber deutlich und sicher. S. I.: schön dunkelviolet, mit Stich ins Rothe, die Färbung reiner und schöner, als bei den Proben mit Fleischextract. S. II.: sehr schnell vorübergehende hellrothviolette Färbung.

*) Kubel'sche Reaction. Otto. S. 53.

Hiernach nimmt Chloroform das Colchicin ungleich leichter und reichlicher aus wässriger Lösung auf, als Aether, zugleich auch reiner und freier von fremden Extractivstoffen.

Dritte Versuchsreihe.

Hier wurde genau, wie in der ersten Reihe, verfahren, jedoch zum Ausschütteln Amylalkohol genommen. Die Scheidung des Gemisches der wässrigen (säuerlichen) Lösung mit etwa zwei Volum Amylalkohol ging sehr langsam*), vollständig erst in der Wärme vor sich. Da der Amylalkohol bei etwa 132° C. siedet, das Colchicin aber eine Temperatur von 130—140° „noch verträgt“, wie Hübler angiebt, so konnte ich hier nicht, wie bei Aether und Chloroform, den grössten Theil des Lösungsmittels durch Destillation, namentlich aber nicht durch Destillation im Wasserbade entfernen, sondern musste die ganze Menge im Schälchen verdunsten lassen. Diese Arbeit ist nichts weniger als angenehm, denn, abgesehen von der Verbreitung des üblen Fuselgeruches durch das ganze Haus, bekam ich, sonst gegen „chemische Gerüche“ ziemlich indifferent, bei wiederholtem Operiren damit ein lästiges Gefühl von Uebelkeit, besonders, wenn ich der Dampfquelle nahe war, um die Verdunstung durch Rühren zu befördern**). Aus diesem Grunde beschränkte ich mich auf wenige Versuche damit.

1) 200 g. Fleischextractlösung, ebenso zubereitet, wie für die zweite Versuchsreihe mit 0,005 Colchicin in 20 Wasser gelöst. Verdünnung entsprechend dem Versuch 5 der zweiten Reihe.

Die Lösung in Amylalkohol ist schwach gelb, ihr Abdampfrückstand schmutzig gelb. Reactionen mit Gerbstoff, Jod, Phosphormolybdänsäure, Chlorwasser, Flückiger's und

*) Otto macht schon hierauf aufmerksam S. 76. Raschere Trennung durch Weingeistzusatz erreichen zu wollen (S. 77), kann ich nicht billigen, da dadurch jedenfalls mehr extractive Stoffe in den Amylalkohol kommen, als ohne den Weingeistzusatz.

**) Andere haben über Reiz in den Augen geklagt.

Erdmann's Reagens gelangen befriedigend. In letzterem fehlte das Blau, die Farbenänderung ging aus Grün direct in Lila über. Goldchlorid gab nur rasche Reduction. S. I. wie S. II.: sehr rein und schön.

2) Lösung wie in 1. mit 0,0025 Colchicin. Entsprechend dem Versuch 6 der zweiten Reihe. Reactionen gelangen mit Gerbstoff, Jod, Phosphormolybdänsäure, Flückiger's Reagens. Erdmann's Reagens versagte (färbte nur undefinirbar dunkler, bald heller werdend). S. I.: rein blauviolett, wie reines Colchicin, ohne Stich ins Rothe. S. II.: färbt verdünnt blauviolett, nicht röthlich.

3) 200 der Fleischextractlösung mit 0,005 Colchicin in 20 Wasser gelöst, wurden abgedampft zuletzt unter Zusatz von 20 g. reinen (gefällten) Schwerspaths zur Trockne gebracht, der Rückstand zweimal mit Amylalkohol durch Einsetzen des Kochfläschchens in siedendes Wasser warm ausgezogen. Neutralisation mit Ammon, wie auch Reinigung mit salzsäurehaltigem Wasser*) unterblieb, weil ich ja wusste, dass ich mit Colchicin zu thun hatte. Die gelbe Amylalkohollösung gab einen schmutzig braunen Rückstand, der die gewünschten generellen Reactionen erzeugte, mit S. I. trübe blauviolett, schwach bräunlich wurde, mit S. II. eine unsichere dunkle Färbung gab. Ich zweifle nicht, dass, wenn ich die Reinigung mit saurem Wasser vorgenommen hätte, die Reaction mit Salpetersäure befriedigender ausgefallen wäre.

Diese wenigen Versuche zeigen, dass der Amylalkohol zum Ausziehen des Colchicins aus wässriger saurer Lösung dem Chloroform mindestens gleich steht, vielleicht dasselbe noch übertrifft. Leider ist das Arbeiten damit in einem pharmaceutischen Laboratorium, wenn dieses keinen absoluten Abschluss gegen das Haus, oder keine Vorrichtung, schädliche Dämpfe sicher direct in den Schornstein zu leiten, besitzt, sehr unangenehm.

*) Vgl. Hager, Untersuchungen II, 240.

Vierte Versuchsreihe.

Widerstandsfähigkeit des Colchicins gegen Fäulniss und saure Gährung.

Am 1. Juni 1875 wurden fünf Proben angesetzt und zwar drei von je 50 g. zerkleinertem Fleisch mit 100 g. Wasser und 0,05 g. Colchicin, eine vierte ebenso, aber ohne Colchicin, eine fünfte aus 50 g. lufttrockner Brodkrume in 100 g. Wasser vertheilt mit 0,05 g. Colchicin. Die erste der mit Colchicin versetzten Fleischproben wurde einen Monat, die zweite zwei Monate, alle übrigen drei Monate lang sich selbst überlassen. Während dieser Zeit war zunächst im Juni während vierzehn Tagen und später wiederholt recht warmes Sommerwetter gewesen und die Temperatur war an dem Orte, wo die Proben standen, nie unter 16° C. gefallen.

Die Bearbeitung aller Proben geschah zunächst nach Otto's „Ausmittlung der Gifte.“ Die faulen, alkalisch reagirenden Flüssigkeiten wurden mit Weinsäure schwach angesäuert, die sehr saure Brodflüssigkeit zuvor mit kohlensaurem Natron neutralisirt und ebenfalls mit Weinsäure versetzt. Den aus den Fleischproben erhaltenen weingeistigen Lösungen hing der faulige Geruch sehr fest an und ging auch in die letzte wässrige Lösung über. Die Hoffnung, denselben durch Petroläther entfernen zu können, schlug fehl bei der ersten Probe (1 Monat Fäulniss), wesshalb ich diesen Versuch bei den Uebrigen gar nicht machte. Der Petroläther schied sich sehr schwierig wieder ab und löste überhaupt so gut wie Nichts, da er kaum bemerkbaren Rückstand zurückliess.

Die Fleischflüssigkeiten hatten je nach der Dauer der Fäulniss progressiv dunklere Farbe, ebenso die Verdunstungsrückstände der Aetherlösungen. Sie waren also um so extracthaltiger, je länger die Fäulniss gedauert hatte. Das Aetherextract aus der ersten Probe (1 Monat Fäulniss) war röthlich gelb, gleichförmig schmierig, fast wie gewöhnliches Fleischextract anzusehen, das nach zweimonatlicher Fäulniss war etwas körnig oder krümelig, das nach drei Monaten erhaltene sehr krümelig.

1) Einmonatliche Fäulniss. Das durch Ausschütteln mit Aether erhaltene Extract betrug mindestens einmal so viel, als das in der ersten Reihe aus 50 g. frischen Fleisch erhaltene. Es gab mit Gerbstoff, Jod, Phosphormolybdänsäure, Chlorwasser, Goldchlorid, Platinchlorid-Niederschläge, bezw. Trübungen. Der Gerbstoffniederschlag war dunkler, röthlich gelb, der Jodniederschlag heller, wie von reinem Colchicin (zimmetfarben). Bei Gold und Molybdän erwartete ich wegen des fauligen Geruches rasche Reduction, doch trat dieselbe kaum schneller ein, wie bei den Versuchen mit frischem Fleisch. S. I. färbte rein dunkelbraun, ohne Andeutung von Blau oder Violett. S. II. gab ebenfalls nur braune Färbung.*)

Jetzt löste ich den von den Reactionsversuchen noch übrigen Rest des Aetherextractes wieder in der mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit, verjagte den anhängenden Aether und schüttelte nun mit Chloroform aus. Das Product war jedenfalls freier von extractiven Stoffen. Die Reaction mit Gerbstoff und Jod hatten jetzt die ihnen zukommende Farbe, S. I. gab sehr deutliche, kaum etwas schmutzige blauviolette Färbung, S. II. reagirte heller, dafür aber reiner blauviolett.

2) Zweimonatliche Fäulniss. Aetherauszug. Die in 1. erwähnten generellen Reactionen erfolgten sämmtlich. Gerbstoff- und Jodniederschlag noch missfarbiger wie dort, Gold rasch reducirt, Molybdän auch, doch langsamer. S. I. und II., wie zu erwarten, nur Braunfärbung. Diesmal wurden nur die Reste von den Reactionen benutzt, um, in Wasser gelöst, mit Chloroform ausgeschüttelt zu werden (nicht die bereits mit Aether behandelte Flüssigkeit mit hinzugenommen.)

Der Chloroform-Auszug giebt die Reactionen reiner, der Gerbstoff-Niederschlag ist noch röthlich gelb. S. I. und II.: Beide schön rein blau violett, ebenso intensiv, wie in 1.

3) Dreimonatliche Fäulniss. Ausschütteln mit Aether wurde hier ganz unterlassen, weil dasselbe in 1. und 2. die

*) Die Flückiger'sche, sowie die Erdmann'sche Reaction in Bezug auf Colchicin kannte ich damals noch nicht.

Reaction mit Salpetersäure nicht gegeben hatte. Der Chloroform-Auszug lieferte die Reactionen befriedigend. S. I. sehr dunkel blauviolett, vielleicht etwas bräunlich, S. II.: schön und rein.

4) Dreimonatliche Fäulniss ohne Colchicin. Dieser Versuch wurde nur angestellt, um zu sehen, ob etwa nicht in der gefaulten Masse ein Stoff aufgetreten sei, der, indem er diese oder jene Alkaloidreaction gab, zu Täuschungen Veranlassung geben könne (Septicin). Das Resultat fiel hier vollständig negativ aus. Weder im Aether- noch im Chloroform-Auszuge erschien eine der generellen Reactionen, — mit Ausnahme von Gerbstoff, der im Aetherauszuge schwache Trübung gab. Dieselbe scheint von Leim herzurühren, der also trotz dreimonatlicher Fäulniss noch nicht zerstört war. S. I.: veranlasste Pikrinsäurebildung. (Vgl. 2. Versuchsreihe, Vers. 8.)

5) Brodkrume in dreimonatlicher Gährung. Die Mischung war von oben her fest zu $\frac{1}{4}$ in eine feste zähe Schimmeldecke verwandelt. Sie musste mit sehr viel, etwa 5 Volum, Weingeist versetzt werden, weil sie sich sonst nicht klar filtriren liess. Auch die auszuschüttelnde wässrige Lösung wurde erst durch oft wiederholtes Zurückgiessen auf dasselbe Filter leidlich klar.

Aus dem Aetherauszuge erschienen die Generalreactionen sehr gut, nur die mit Gold (sehr rasche Reduction) und Platin waren unsicher. Die Salpetersäure-Reaction blieb ebenso vollständig aus, wie in 1. und 2. Dann, mit Chloroform behandelt, wie oben in 1., erfolgte nunmehr die Färbung mit S. I. sowohl, als auch mit S. II. ausgezeichnet schön, reiner als aus den Fleischproben.

Wenn durch Ausschütteln mit Aether aus saurer Lösung Etwas in den Aether übergegangen ist, was die generellen Alkaloid-Reactionen ziemlich copiös giebt, also der Verdacht auf Colchicin sehr nahe gerückt ist, wenn es aber dann nicht gelingen will, die Salpetersäure-Reaction rein, oder überhaupt nur zu erhalten, so dürfte sich nichts dagegen einwenden lassen, nunmehr diese durch Aether bereits aus

saurer wässriger Lösung ausgezogene Substanz versuchsweise aus alkalischer Lösung nochmals ausschütteln. Man sucht sich dann durch wiederholtes Ausziehen mit Aether möglichst viel davon zu verschaffen. Ich versuchte dies mit den noch übrigen Resten von Vers. 5. Das Chloroform-Extract wurde wieder in seiner Mutterflüssigkeit gelöst (um die ursprüngliche wässrige Lösung wieder herzustellen), das anhängende Chloroform verjagt und jetzt sechsmal hintereinander mit etwa dem fünffachen Volum Aether ausgezogen. Der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung verhielt sich gegen Salpetersäure, wie zu erwarten war, genau so, wie in Vers. 5 bemerkt wurde. Nun löste ich in schwach ammonhaltigem Wasser, theilte diese Lösung in zwei Theile und behandelte den einen Theil mit Aether, den andern mit Chloroform. Der Aether-Auszug lieferte die Salpetersäure-Reaction unrein braunblauviolett (chocoladefarbig), der Chloroform-Auszug dagegen überraschend rein. Die noch vorhandenen Reste von Vers. 3 der vierten Reihe wurden ebenso behandelt und lieferten nahezu das gleiche Resultat, namentlich schöne Salpetersäure-Reaction im Chloroform-Auszuge. Und doch konnte in den beiderlei Resten die Gesamtmenge des hier noch vorhandenen Colchicin nur eine sehr geringe sein.

Ich stellte gleiche Versuche mit zwei Substanzen an, von welchen ich die Lieferung eines schlechten, d. h. extracthaltigen Aetherauszeuges voraussetzen durfte, nemlich mit Caramelllösung (sog. Tinct. sacchari) und mit braunem Syrup (Syr. holland.). In 20 g. davon wurden mit 0,02 g. Colchicin in 20 g. Wasser gelöst, versetzt, abgedampft, durch absol. Weingeist von dem darin Unlöslichen befreit, die weingeistige Lösung verdunstet, ihr (saurer) Rückstand in Wasser gelöst und zunächst mit Aether reichlich ausgeschüttelt, nachdem der erste Auszug bei Seite gestellt war. Der Aetherauszug enthielt bei Beiden relativ viel extractive Stoffe (er blieb schmierig), gab die generellen Reactionen befriedigend, bis auf Erdmann's Reaction (braun schon durch die Schwefelsäure), Salpetersäure färbte schmutzig braun bei der Caramelllösung,

braun mit Stich in Violett beim Syrup. Die Aether-Extracte, in ammonhaltigem Wasser gelöst, geben nun mit Chloroform beide ausgezeichnet reine Reaction mit Salpetersäure.

Zur weiteren, gleichsam practischen Prüfung der Resultate der bisherigen Versuche wurde ein Kaninchen mit Colchicin vergiftet, eine Operation, welche mein verehrter Freund, Herr Kreisthierarzt Eberhardt hierselbst, auf meine Bitte vollzog. Das Thier erhielt anfangs kleine Dosen von 0,01 zweimal täglich, allmählig, dann als es sich immer noch indifferent zeigte (es war ein altes Thier), rasch steigend. Erst am sechsten Tage traten krankhafte Erscheinungen ein und verschied es in der darauffolgenden Nacht, nachdem es am sechsten Tage in drei Gaben zusammen 0,12 bekommen hatte. Im Ganzen während der sechs Tage waren 0,28 g. verbraucht.

Magen und Darmkanal nebst Inhalt behandelte ich zunächst genau nach Otto's Anweisung (S. 65 u. folg.) Es machte grosse Schwierigkeit, die wässrige Lösung des Alkohol absolutus-Auszuges klar zu bekommen*). Eine feinzertheilte harzartige Substanz (Chlorophyll?) war darin suspendirt, welche auch bei längerem Stehen in der Wärme, sowie auch nach Zusatz von Weingeist, worin sie sich löste, und bei Wieder-Verdunstung desselben fein zertheilt blieb und beharrlich mit durch das Filter ging. Petroläther löste sie nicht und es blieb Nichts übrig, als nach Verjagung des Petroläthers die Flüssigkeit noch zu verdünnen und oftmals durch dasselbe Filter laufen zu lassen, wodurch denn schliesslich der Zweck erreicht wurde.

Ausschüttelung mit Aether lieferte die generellen Reactionen befriedigend, bis auf die mit Platinchlorid, welche nicht zu erreichen war. Erdmann's Reagens färbte braun, d. h. schon die Schwefelsäure that dies und die später zugesetzte Salpetersäure änderte daran nichts mehr. S. I. gab eine

*) Otto sagt (S. 84) „Speisen aus Fleisch und Kartoffeln sind sehr leicht zu untersuchen, am mühsamsten zu verarbeiten sind Speisen aus grünem Gemüse“. Nun, hier war ja „grünes Gemüse“!

dunkle, mehr braun, als violette Färbung, S. II.: ähnlich aber heller und mit deutlicher Neigung in Violett.

Jetzt zog ich die saure wässrige Lösung noch mehrmals mit Aether aus, vereinigte dessen Abdampfrückstand mit dem von den Reactionsproben übrigen Reste, löste Alles in schwach ammonhaltigem Wasser (diese Lösung musste nochmals filtrirt werden, was aber ganz gut ging) und schüttelte mit Chloroform aus. Dieser Chloroform-Auszug lieferte mit S. I. wie mit S. II. die Colchicin-Reaction schön und rein. Auch Erdmann's Reaction gelang jetzt recht gut. Die aus diesem Chloroform-Auszuge erhaltenen Reactionen erinnerten in ihrer Intensität an die Versuche 3. und 4. der zweiten Reihe. Es war also, wenn man nicht annehmen will, dass trotz des siebenmaligen Ausziehens mit viel Aether doch noch viel Colchicin in der wässrigen Flüssigkeit enthalten sei, im Ganzen nur sehr wenig davon in dem Verdauungscanal des Thieres zurückgeblieben. Die mit Aether ausgezogene Flüssigkeit, nachträglich mit Chloroform behandelt, lieferte noch etwas Colchicin, aber sehr wenig, so dass die mit S. I. erzielte Färbung dunkelrothviolett (kirschroth) ausfiel.

Als Resultat dieser Versuche glaube ich Folgendes hinstellen zu dürfen:

Aether zieht das Colchicin aus saurer wässriger Lösung in weit geringerer Menge und mit geringerer Energie aus, als Chloroform und Amylalkohol; seine Ausziehungsfähigkeit erlischt bei geringerer Verdünnung, als die der beiden andern Genannten; man braucht von Chloroform, wie von Amylalkohol viel weniger, um mehr Colchicin auszuziehen, und wird dadurch zugleich fremden extractiven Stoffen ungleich viel weniger Gelegenheit geboten, sich mit aufzulösen.

Chloroform und Amylalkohol scheinen in ihrer Aufnahmefähigkeit für Colchicin aus saurer Lösung ziemlich gleich zu sein, vielleicht wirkt der Amylalkohol noch etwas kräftiger. Ich würde jedoch wegen der leichteren und angenehmeren Arbeit das Chloroform vorziehen.

Petroläther hat mir in den zwei Fällen (bei den Fäulnisproben und bei dem Kaninchen), wie ich versuchte, fremde

Stoffe vor der Anwendung von Aether zu entfernen, nichts geleistet.

Wenn im Aetherauszuge aus saurer wässriger Lösung ein Körper erscheint, der zwar eine Anzahl genereller Reactionen auf Alkaloïd giebt, also Verdacht auf Colchicin erweckt, nicht aber die gesuchte Färbung mit Salpetersäure giebt, so rathe ich, noch mehrmals mit Aether auszuziehen, dann sämmtliches erhaltene (saure) Aetherextract in Wasser, noch besser in, mit ein wenig Ammon versetztem Wasser zu lösen und nun mit Chloroform zu schütteln, wo dann, wenn wirklich Colchicin vorhanden ist, seine charakteristische Salpetersäure-Reaction erzielt werden wird. Selbstverständlich darf diese Opferung sämmtlichen Materials nur dann geschehen, wenn im Aetherauszuge aus ziemlich saurer wässriger Lösung die allgemeinen Reactionen einigermaassen copiös ausgefallen sind.

Gegen Fäulniss thierischer Substanz, wie auch gegen saure Gährung ist das Colchicin, wenigstens bis zu drei Monaten, sehr widerstandsfähig.

Nachschrift.

Beschäftigt mit den Arbeiten über Bier, welche demächst in diesen Blättern erscheinen werden, fand ich, dass es unter Umständen, nemlich dann, wenn viele extractive Stoffe neben dem Colchicin in die Aether- oder Chloroformlösung übergehen, von Nutzen ist, den ganzen Vorrath des Aether- oder Chloroform-Extractes in Wasser zu lösen, wenn nöthig durch ein kleinstes Filter zu filtriren, dieses etwas nachzuwaschen und nun das Filtrat mit Gerbstoff zu fällen. Der Niederschlag wird dann gewaschen, mit Bleioxyd zersetzt und mit wässrigem Weingeist ausgezogen, wo dann das Colchicin auffallend rein zum Vorschein kommt. Ich hatte in fünf Liter Bier 0,1 g. Colchicin aufgelöst (50000 : 1). Vor der angegebenen Behandlung erschien weder in der Aether- noch in der Chloroform-Ausschüttelung die Reaction

mit S. I. rein, die mit S. II. zwar blau, aber höchst flüchtig vorübergehend. Nach der Reinigung mit Gerbstoff und Bleioxyd wurde ein Colchicin in solcher Menge wieder erhalten, dass ich beide Reactionen bei sorgfältiger Vertheilung des Objectes gewiss zwanzigmal hätte hervorrufen können, dabei von einer Schönheit und Reinheit, die nichts zu wünschen übrig liess. 0,02 Colchicin in 1 g. Wasser gelöst, ebenso behandelt, lieferte hinreichend Material zu sämmtlichen nöthigen Reactionen. Die Arbeit ist also mit minimalen Mengen auszuführen und man braucht nicht zu fürchten, dabei Colchicin zu verlieren. D.

Die Gruppe der Pectinkörper.

Von E. Reichardt in Jena.

Durch die Arbeiten von Scheibler und mir und die dabei entdeckten 2 gallertartigen Kohlehydrate, Arabinsäure oder Metarabinsäure und Pararabin, sind unbedingt früher als Pectinstoffe angesehene Körper als Kohlehydrate erwiesen worden. Vor Allem stimmt ja die Arabinsäure Scheibler's in der Darstellung und den Eigenschaften vollständig mit der Metapectinsäure Fremy's überein, wie Scheibler selbst am Vollständigsten bewiesen hat (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft VI. 612). Diese Arabinsäure findet sich gallertartig in den Rüben oder nach meinen fortgesetzten Versuchen bei jedem Pflanzengewebe in leicht als Gallerte abscheidbarer Form, in der Substanz des arabischen Gummis, des früheren Arabins, und wird durch verdünnte Schwefelsäure in einen sehr gut krystallisirbaren Zucker, Arabinose, verwandelt. Die Arabinsäure löst sich in Alkalien und wird demgemäss, ganz den Angaben Fremy's bezüglich der Darstellung der Metapectinsäure dargestellt.

Das Pararabin löst sich dagegen in verdünnten Säuren, fällbar durch Alkalien, wie Alkohol in gallertartiger

Form und geht endlich bei kürzerer Einwirkung von Alkali in Arabinsäure über, bildet dann auch Arabinose u. s. w.

Scheibler's, wie Reichardt's Untersuchungen führen für Arabinsäure, wie für Pararabin zu derselben Formel eines Kohlehydrates $C^{12}H^{22}O^{11}$.

Die Metapectinsäure bildet aber bei den Untersuchungen und Beweisen der Pectinkörper gewissermaassen den Kern, wesshalb es wohl geeignet sein dürfte, die bis jetzt über diese Körper geführten Untersuchungen kritisch zu sichten.

Payen und Braconnot *) erkannten, so weit verfolgbar, zuerst das Auftreten gallertartiger Körper, ersterer in dem Runkelrübensafte, letzterer namentlich in der Eichenrinde und der Lohe, früher hatte Guibourt **) eine Gallertsäure im rohen Zucker gefunden, die wahrscheinlich auch in der Ulmenrinde vorkomme. Braconnot unterscheidet das indifferente Pectin von der Gallertsäure oder pectinigen Säure, ersteres gehe durch Einwirkung von Ammoniak in die Gallertsäure über. Der Name Pectin wurde von Braconnot gegeben. Da hier noch keinerlei Elementaranalysen vorliegen, durch welche bestimmte Formen begrenzt und erwiesen werden, haben diese ersten Arbeiten nur die Bedeutung der Entdeckung. Uebrigens hatte Vauquelin schon 1790 die Pflanzengallerte in den Tamarinden erkannt, während Braconnot's Untersuchungen erst in den Jahren 1824—32 liegen.

Die ersten näheren Untersuchungen lieferten Mulder und Regnault. Letzterer stellte ***) „die pectische Säure“ durch Behandlung der Rüben mit kohlensaurem Natron dar, Fällen der Säure durch Chlorcalcium, Zerlegen des Kalksalzes durch Salzsäure, Wiederlösen der pectischen Säure in Ammoniak und Wiederfällen durch Salzsäure. Analysirt wird dann vorzugsweise das Silbersalz, welches jedoch I 38,38—II

*) Annal. de Ch. et Ph. XLVII, 266.

**) Journ. de Chimie med. IV, 575.

***) Journ. d. Pharm. Mai 1838. Journ. f. pract. Chemie 1838. 14. 270.

36,95 — III 40,39 — IV 41,02 — V 38,48 Proc. Silberoxyd nach verschiedenen Darstellungen enthält. Die für sich berechnete organische Substanz ergab 4,423 — 4,85 Proc. H und 43,4 — 44,4 Proc. C., woraus Regnault für die pectische Säure die Formel $C^{11}H^7O^{10}$ ableitet,*) welche 43,61 Proc. C. und 4,5 Proc. H gebraucht, das einatomige Silbersalz würde jedoch 43,0 Proc. AgO enthalten müssen. Ein Bleisalz ergab für die organische Substanz 43,1 — 43,4 Proc. C. und 4,3 — 4,5 Proc. H; ausserdem enthielt es 48,7 Proc. PbO, während das gleichatomige Salz 42,2 Proc. verlangt, endlich führt die Analyse der reinen pectischen Säure zu 4,7 Proc. H und 43,2 Proc. C. Im Ganzen genommen stimmen diese Zahlen für C und H leidlich; hinsichtlich der Basen glaubt Regnault, dass verschieden saure Verbindungen sich bildeten. Regnault erwähnt hierbei nichts vom Aschengehalt, der so schwierig aus diesen Gallertsustanzen zu beseitigen ist.

Mulder**) findet pectische Säure und Pectin gleich zusammengesetzt, nur verschieden nach dem Gehalte an anorganischen Substanzen. Er stellt das Pectin aus Rüben und Aepfeln dar und erhielt sehr übereinstimmende Zahlen. C schwankt zwischen 45,2—45,9 Proc., H zwischen 5,0—5,5 Proc. Das Pectin enthielt noch gegen 6—10 Proc. Asche, aus Kalk, Eisenoxyd und Kieselsäure bestehend. Die Formel für Pectinsäure ist $C^{12}H^8O^{10}$ und verlangt 45,47 Proc. C. und 4,95 Proc. H. Fremy***) wiederholte alle die bisher beobachteten Darstellungsweisen der Pectinkörper und ging von vorn herein von der Ansicht aus, dass hier, ähnlich den Eiweisskörpern, Uebergangsformen vorliegen, bei denen sogar wenig daran liege, die Atomgewichte zu kennen oder auszumitteln, da sie nicht stabil sein können. Er stellt zuerst Braconnot's Pectin dar, findet gleichfalls, dass es nie aschenfrei erhalten werde und findet

*) $C = 6$ nach den früheren Formeln.

**) Journ. f. pract. Chemie 1838. 14. 277.

***) Annal. der Chemie und Pharmacie 1840. 35. 318.

dann bei Elementaranalyse 43,5 Proc. C und 5,1—5,2 Proc. H, die Berechnung der Formel $C^{24}H^{17}O^{22}$ *) verlangt 43,2 Proc. C und 5,0 Proc. H. Hierbei wird vom Bleigehalt der untersuchten Verbindung völlig abgesehen. Die Substanz der ersten Elementaranalyse enthält nicht weniger als 77,7 Proc. PbO , diejenige der zweiten 55,5 Proc., demnach ganz verschiedene Fällungen, erhalten durch Fällen einer Auflösung von Pectin mit neutralem, essigsauren Bleioxyd. Das Pectin war dargestellt nach Entfernung des Eiweisses durch Kochen und Fällen des Filtrates mit Alkohol; als Saft diente namentlich derjenige aus Aepfeln. Mehrfache Behandlung ergab dann endlich reine Substanz, zuerst fällt oft Zucker und Aepfelsäure mit nieder. Das so gewonnene Pectin giebt in der Lösung erst nach längerem Stehen eine Abscheidung mit neutralem essigs. Bleioxyd und fand Fremy dabei 15,6 bis 16,5—22,8 Proc. PbO , mit basisch essigsaurem 49,0 Proc. PbO . Die durch Basen aus Pectin dargestellte Pectinsäure entspricht wiederum der Formel $C^{24}H^{17}O^{22}$, jedoch mit anderem, stärkeren Gehalt an Bleioxyd in den Bleiverbindungen, welche zur Analyse dienen, 30,5 Proc., 41,9 Proc., 35,0 Proc. Durch längere Einwirkung von Alkali entsteht endlich eine neue Säure — Metapectinsäure —, wiederum von derselben Formel, aber die Bleisalze haben 46,7 bis 60,0—40,5 Proc. PbO . Fremy erhielt bei der Analyse der Pectinkörper stets 5,0—5,2 Proc. H, bisweilen auch 4,4 Proc., wie Regnault früher, dies führte zur Formel $C^{24}H^{15}O^{22}$; einmal ergab Metapectinsäure auch nur 42,4 Proc. C, statt der Berechnung von 43,2 Proc.

Im Ganzen stimmen die analytischen Resultate bezüglich der berechneten Formel $C^{24}H^{17}O^{22}$ recht gut und die verschiedenen Zahlen für PbO werden auf basische oder saure Verbindungen zurückgeführt.

Fromberg **) untersucht nun auf Anregung von Mulder die Pectinkörper. Er stellt Pectinsäure aus reinem Rüben-

*) In den Annal. d. Chem. sind nur 12 C angegeben, was jedoch unrichtig ist.

**) Annal. d. Chem. u. Pharmacie 1843. Bd. 48, 56.

zellgewebe dar; durch Einwirkung von kohlen. Natron und späterem Fällern mit HCl. Bei 100° getrocknet, enthält die Pectinsäure noch 7 Proc. Asche. Der Kohlenstoffgehalt wird zu 45,12—45,98 gefunden, $H = 4,81—5,46$. Die von Fromberg aufgestellte Formel $C^{12}H^8O^{10}$ verlangt 45,48 Proc. C und 4,95 Proc. H und meint derselbe, dass Regnault, wie Fremy den Kohlenstoff zu niedrig gefunden hätten.

Chodnew*) untersucht hierauf auf Veranlassung von Liebig die Pectinkörper in sehr umfassenden Studien und kommt zu Resultaten, welche sich mehr denen von Regnault und Fremy nähern.

Pectin aus Birnen dargestellt, nach Entfernen des Eiweisses durch Fällern mit Alkohol, enthielt nach dem Trocknen bei 115° noch 8,5—8,8 Proc. Asche und gab nach Abzug der Asche 45,9—46,2 Proc. C und 5,4—5,6 Proc. H. Aus Aepfeln dargestelltes Pectin wurde endlich durch wiederholtes Lösen in stark verdünnter Säure und Fällern mit Alkohol gereinigt und enthielt dann nur noch 1,6 Proc. Asche, der Kohlenstoff betrug 43,7—43,8 Proc., $H = 5,6—5,4$. Chodnew entwickelt später daraus die Formel $C^{28}H^{21}O^{24}$, welche $C = 44,1$, $H = 5,5$ verlangt.

Als Schlussresultat erhält Chodnew die Formeln für Pectin = $C^{28}H^{21}O^{24}$, pectinige Säure = $C^{28}H^{21}O^{25}$, Pectinsäure = $C^{28}H^{20}O^{26}$ und Ueberpectinsäure = $C^{28}H^{19}O^{27}$, wogegen ihm das von Pectin befreite Fruchtmark von Aepfeln und Rüben die Formel der Kohlehydrate = $C^{28}H^{22}O^{22}$ ergibt.

Die Analysen treffen mit den Berechnungen sehr gut, die Metapectinsäure Fremy's erhält Chodnew nicht in den von diesem Chemiker angegebenen Eigenschaften und bestreitet Chodnew überhaupt die identische Zusammensetzung der Pectinkörper, jedoch giebt er an, dass es z. B. sehr schwer werde, reine pectinige Säure aus Stachelbeeren zu gewinnen, da immer Farbstoff oder auch vielleicht eine

*) Annal. de Chem. u. Pharmacie 1844. Bd. 51, 355.

andere Substanz mit anhängen. Chodnew fand 2 sehr übereinstimmende Resultate mit 44,4 Proc. C und 5,8 Proc. H (die Formel des Kohlehydrates $C^{12}H^{10}O^{10}$ verlangt 44,4 Proc. C und 6,2 Proc. H.)

Die noch jetzt als Grundlage für die Auffassung der Gruppe der Pectinkörper dienende Arbeit von Fremy erschien in den *Annal. de Chim. et Physic.* 3. Ser. T. 24. (*Annalen der Chemie u. Pharmacie* 1848. Bd. 67. 257 u. f.). „Untersuchungen über das Reifen der Früchte.“ In derselben entwickelt der Autor seine Anschauungen über die Pectinkörper weiter und nimmt als einfachste Form und Grundlage die Metapectinsäure an, von der Zusammensetzung $C^8H^5O^7 + 2HO$, die anderen Pectinkörper sind nur Multipla dieser Grundform. Während bei den früheren Untersuchungen die gefundene und berechnete Zusammensetzung gut oder doch wenigstens leidlich stimmten, zeigen sich bei diesen Untersuchungen so gewaltige Differenzen, dass man schon aus diesen die Richtigkeit aller Angaben bezweifeln muss.

Bei der Metapectinsäure finden sich folgende Resultate:

	Berechnet.		Gefunden.		
		I.	II.	III.	
C ⁸	44,04	43,77	43,00	43,88	
H ⁵	4,58	4,38	4,98	4,42	
O ⁷	51,38	51,85	52,02	51,70.	

Bei I und III ist demnach weniger H gefunden, bei II weit mehr und $\frac{8}{10}$ Proc. C weniger. Die Bleisalze sollen 2basisch und 3basisch sein und verlangen ersteres 67,2 Proc. PbO, gefunden wurden 67,5—68,8 Proc., letzteres 75,4 Proc., gefunden wurden 73,4—74,2 Proc.

Die nächstfolgende Säure, Parapectinsäure, soll die Zusammensetzung haben $C^{24}H^{17}O^{23}$.

	Berechnet.		Gefunden.		
		I.	II.	III.	
C	41,76	41,79	41,47	41,75	
H	4,93	4,93	5,36	4,62	
O	53,31	53,28	53,17	53,63,	

nach dem Trocknen bei 150° findet dann Fremy die organische Substanz noch als $C^{24}H^{15}O^{21}$.

	Berechnet.	I.	Gefunden. II.	III.
C	44,04	44,40	43,43	43,83
H	4,58	4,88	4,78	4,49
O	51,38	50,72	51,79	51,68.

Die Pectinsäure selbst lässt sich schwieriger rein darstellen und erhält die Formel $C^{32}H^{22}O^{30}$ aus folgenden Resultaten:

	Berechnet.	I.	Gefunden. II.	III.
C	42,29	41,35	41,30	41,55
H	4,84	4,56	5,02	4,75
O	52,87	54,09	53,68	53,70.

Die Analyse eines Bleisalzes stimmt besser, denn sie verlangt 44,03 C, 4,58 H und es werden gefunden 43,91 C und 4,87 H, jedoch enthält das Salz 35 Proc., 33,1 Proc., 32,7 Proc. PbO, während die Formel 33,8 Proc. verlangt. Der pectinsaure Baryt verlangt 26,0 Proc. BaO, Fremy findet 26,8 Proc., 26,4; 25,7; 25,3.

Die Pectosinsäure erhält die Formel:

	Berechnet.	Gefunden.
C^{32}	41,48	41,08
H^{23}	4,97	5,25
O^{21}	53,55	53,67

und nach Verlust von $2HO$

	Berechnet.	Gefunden.
C^{32}	43,14	42,91
H^{21}	4,71	5,18
O^{29}	52,15	51,91.

Das bei 150° getrocknete Bleisalz gab 32,7 Proc. PbO, die Rechnung verlangt 33,4 Proc.; das Barytsalz müsste 25,3 Proc. BaO enthalten, gefunden wurden 24,1 und 24,7 Proc.

Das Metapectin erhält die Formel $C^{64}H^{46}O^{62}$.

	Berechnet.	I.	Gefunden. II.	III.
C	41,48	41,85	41,42	42,17
H	4,97	5,58	5,60	5,44
O	53,55	52,57	52,98	52,39.

Die 2 letzten Analysen beziehen sich auf das Bleisalz, die erste auf bei 140° C. getrocknetes Metapectin.

Das Parapectin besitzt die gleiche Formel und ergibt:

	Berechnet.	Gefunden.					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	41,48	41,97	42,42	43,77	42,88	41,51	41,95
H	4,97	5,98	5,53	5,41	5,68	5,48	5,42
O	53,55	52,05	52,05	50,82	51,44	53,01	52,63.

III, IV und V bezeichnen Parapectin aus 3 auf einander folgenden Reinigungen, VI ist mit dem Bleisalze erhalten, das letztere verlangt theoretisch 19,4 Proc. PbO, gefunden wurden 18,8 und 19,6 Proc., das einbasische Bleisalz verlangt 10,6 Proc. PbO, gefunden wurden 11,9 Proc.

Fremy selbst macht auf die Schwankungen der Analysen aufmerksam und schreibt sie der niederen Reinheit der Proben zu; selbst bei den beststimmenden Analysen differirt der Wasserstoff noch um 0,5 Proc., bei I sogar über 1 Proc.

Am besten stimmen die Analysen für Pectin selbst:

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C ⁶⁴	40,67	39,71	39,51	40,54
H ⁴⁸	5,08	5,49	5,55	5,47
O ⁶⁴	54,25	54,80	54,94	53,99.

Die Uebergänge der einzelnen Pectinkörper in einander erfolgen namentlich bei Einwirkung von Säuren oder Basen oder es werden auch nur Formen derselben angenommen, um bestimmte Erscheinungen bei dem Reifen der Früchte zu erklären, so die Pectose. Ohne Frage genügen nur sehr wenige dieser Analysen von Fremy den jetzigen Anforderungen, Fremy selbst legt ja weit mehr Gewicht auf seine Theorie des Reifens der Früchte, als auf analytische Be-
weise.

Vergleicht man jedoch die von Anfang an festgestellten analytischen Resultate der verschiedenen Forscher, so ergibt sich folgender Einblick:

Regnault bestimmt die pectische Säure in den sehr hygroskopischen, bei 140—150° getrockneten Salzen,

namentlich aus dem Silbersalze und gelangt zur Formel $C^{11}H^7O^{10}$.

Mulder findet für pectische Säure und Pectin dieselbe Zusammensetzung und die Formel $C^{12}H^8O^{10}$.

Fremy stellt in der ersten Arbeit für Pectin, Pectinsäure und Metapectinsäure die gleiche Formel auf = $C^{24}H^{17}O^{22}$, (oder $C^{12}H^{8\frac{1}{2}}O^{11}$) die Verschiedenheit beruht in der Basicität namentlich der Bleisalze.

Fromberg erhält die Pectinsäure mit noch 7 Proc. Asche, kommt aber wieder zur Formel von Mulder $C^{12}H^8O^{10}$.

Chodnew erhält für pectinige Säure, Pectinsäure, Ueberpectinsäure und Pectin verschiedene Formeln, bestreitet überhaupt die identische Zusammensetzung der Pectinkörper und gelingt es ihm nicht, die Metapectinsäure Fremy's darzustellen.

Endlich folgt die Veröffentlichung der Arbeit Fremy's über das Reifen der Früchte, welche alle Pectinkörper auf die einfachste Formel der Metapectinsäure = $C^8H^5O^7$ zurückführt.

Regnault.

Pectische Säure.

	Bérechnct.	Gefunden.
	a. b.	
C^{11}	43,61 — 43,14	43,4 — 34,4
H^7	4,53 — 4,57	4,4 — 4,85
O^{10}	51,86 — 52,29	

Pectin- u. pect. S.	Mulder.	Fromberg.
Berechnct.		Gefunden.
a. b.		
$C^{12} = 45,47 — 45,0$	45,2 — 45,9	45,1 — 45,98
$H^8 = 4,95 — 5,0$	5,0 — 5,5	4,8 — 5,46
$O^{10} = 49,58 — 50,0.$		

Fremy 1840.

	Berechnct.	Gefunden.
	a. b.	
C^{24}	43,20 — 42,73	43,5
H^{17}	5,02 — 5,04	5,1 — 5,2
O^{22}	51,78 — 52,23	

1848.

	Berechnct.	Gefunden.
C^8	44,04	43,0 — 43,9
H^5	4,58	4,4 — 5,0
O^7	51,38.	

Unter b sind die heutigen Berechnungen $C = 12$ angegeben; Fremy's Angaben beziehen sich für 1840 auf die sämtlichen Pectinkörpern zu Grunde gelegte Formel, 1848 auf die von ihm als einfachste Grundlage bezeichnete Metapectinsäure.

Seit dieser Zeit sind keinerlei Untersuchungen über die Pectinkörper erschienen mit Ausnahme einiger Angaben über das Vorkommen derselben oder die Darstellung, so von Städle (Annal. Ch. u. Pharm. Bd. 131. S. 244) in den Runkelrüben, von Wiessner (Sitzungsber. der Wiener Acad. Nov. 1864) desgleichen, bis endlich Scheibler (s. oben) dem Vorkommen der Pectinstoffe wiederum in den Zuckerrüben Aufmerksamkeit zuwendet. Diese Arbeiten bestätigen meist die Angaben Fremy's und Anderer über die Abscheidung oder das Auftreten der Gallerte gebenden Stoffe, beschäftigen sich aber nicht weiter mit der elementaren Zusammensetzung. Scheibler bewies sodann durch zahlreiche Elementaranalysen, dass die als Metapectinsäure bezeichnete Substanz Fremy's, genau nach der von Letzterem angegebenen Weise bereitet, ein Kohlehydrat sei, mit Schwefelsäure Zucker gebend, den er zuerst, noch auf die Pectinkörper fussend, Pectinose nannte. Die späteren Arbeiten dehnten sich auf das Arabische Gummi aus, in welchem Scheibler dieselbe Substanz nur nicht von so Gallerte gebender Eigenschaft fand und nunmehr erhielt dieses Kohlehydrat die Bezeichnung Arabin, die gallertige Form Metarabin, der daraus darstellbare Zucker Arabinose oder Gummizucker und diese Untersuchungen stimmen, nach allen Seiten hin beleuchtet, mit den jetzigen Forderungen der Analyse überein.

Arabin, wie Metarabin besitzen übrigens die den Kohlehydraten sehr oft eigene Beschaffenheit einer schwachen Säure, ganz wie die früher dafür angesprochenen Pectinkörper.

Meine Untersuchungen schlossen sich unmittelbar denjenigen Scheiblers an, während aber Scheibler das Gallert gebende Pflanzenzellgewebe mit Alkalien behandelte,

um der fraglichen Metapectinsäure näher zu kommen, richtete ich meine Aufmerksamkeit auf das Verhalten desselben Zell-Gewebes gegen verdünnte Säuren und hierbei wurde ein weiteres Kohlehydrat erwiesen, Pararabin, genau von derselben Zusammensetzung wie das Arabin, $C^{24}H^{22}O^{22}$, genau von derselben gallertigen Beschaffenheit, aber unlöslich in Alkali, bei längerer Einwirkung jedoch übergehend in Arabin und dann auch denselben Zucker, Arabinose, liefernd. Das Pararabin ist aber mehr indifferent, nicht Säure, oder in weit niederem Grade und besitzt demnach wiederum ganz dieselben Eigenthümlichkeiten wie einige der besprochenen sog. Pectinkörper.

Vergleicht man aber die Arbeiten über diese von Fremy namentlich festgehaltene Gruppe der Gallert gebenden, stickstofffreien Pflanzensubstanzen, so ist gar nicht zu leugnen, dass Darstellung und Analyse eine unendliche Menge von Einwüfen von vorn herein heraufbeschwören.

Legt man die von Fremy ausgesprochene einfachste Formel der Metapectinsäure $C^8H^5O^7$ zu Grunde, so beträgt der gesammte Unterschied gegenüber einem Kohlehydrat H^2 ; gewiss kann man nicht annehmen, dass eine solche Reihe ausgezeichneten Forscher, wie Mulder, Regnault, Chodnew, Fromberg und endlich Fremy nur mit Fehlern in der Analyse gearbeitet hätten, aber wohl erlaubt ist der Einwand, dass alle diese Substanzen gemäss der etwas rohen directen Abscheidung aus Pflanzensäften noch Gemenge gewesen. Aus den Angaben aller dieser Analytiker geht hervor, dass sie selbst Gemenge mit Aepfelsäure u. s. w. zuerst erhalten und wahrscheinlich noch behalten haben. Denn nur so lässt es sich erklären, wie man zu so verschiedenen Resultaten gelangen konnte.

Mulder und Fromberg finden die Formel $C^{12}H^8O^{10}$, Regnault $C^{11}H^7O^{10}$, die bedeutende Differenz von CH lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass hier völlig andere Substanzen, andere Gemenge vorlagen, unter denen Fromberg und Mulder schon mit mehr Kohlehydrat haltenden arbeiteten. Regnault's Resultate schliessen sich

am Besten an Fremy an, welcher früher (1840) die Formel $C^{24}H^{17}O^{22}$ feststellte, dann $C^8H^5O^7$, aber die Differenzen in der letzten, gewissermaassen schliessenden Arbeit von Fremy bei den analytischen Resultaten sind so bedeutend, dass kein Kritiker sie unbeanstandet lassen wird. Kaum eine gut stimmende Analyse (mit Berechnung der Formel) ist zu finden und liegt endlich eine solche vor, so stimmen wieder nicht die Salzverbindungen. Ohne die ansprechende Theorie über das Reifen der Früchte würde jeder Sachverständige die untersuchten Körper als Gemenge verschiedener Art bezeichnen müssen.

Chodnew, dessen Analysen am Besten stimmen, erhielt nun ganz andere Resultate, die gar nicht mit denen der Vorgänger zu vergleichen sind, denn seine Pectinkörper haben ungleiche Zusammensetzung, die Metapectinsäure bestreitet er überhaupt in der Existenz und seine Formeln sind

für Pectin = $C^{28}H^{21}O^{24}$, pectinige Säure $C^{28}H^{21}O^{25}$

„ Pectinsäure $C^{28}H^{20}O^{26}$, Ueberpectinsäure $C^{28}H^{19}O^{27}$.

Das Pectin von Chodnew unterscheidet sich demnach, bei der hohen Formel, nur durch H^3 von einem Kohlehydrat.

Poumarède und Figuier*) gelangen bei ihren Untersuchungen der Holzfaser zu einer gallertartigen Substanz des Holzes, durch Seifensiederlauge demselben entzogen und durch Salzsäure gefällt, sodann wiederholt in verdünntem Natron gelöst und durch Alkohol gefällt, wieder in Ammoniak gelöst und mit Essigsäure und Alkohol gefällt. (Metarabin Scheibler's). Sie gelangen dabei zu einer von der Holzfaser wenig abweichenden Zusammensetzung und finden 43,0—43,9 Proc. C und 5,9—6,3 H, die Formel $C^{34}H^{42}O^{21}$ verlangt 43,2 % C und 6,3 Proc. H. Endlich stellen sie Pectin dar und finden in dem gereinigten, normalen Pectin noch 8—9 Proc. Asche, viel Eisen haltend, sie finden dann eine von den Kohlehydraten wenig abweichende Zusammensetzung, weniger H, schieben dies aber auf

*) Journ. d. Pharm. 12, 81. Annal. d. Chem. u. Pharm. 1848. 64, 387.

noch vorhandene Verunreinigungen, namentlich Fe^2O^3 , welches durch H reducirt würde.

Mulder beschreibt *) eine gallertartige Substanz, bei Einwirkung der Salpetersäure auf Holzfaser erhalten, und erhält dafür die Formel $\text{C}^{24}\text{H}^{21}\text{O}^{21}$, demnach Kohlehydrat.

Fremy **) erhält bei der Einwirkung von 200°C . auf Pectin eine Pyropectinsäure von der Zusammensetzung $\text{C}^{12}\text{H}^9\text{O}^9$.

Chodnew bemerkt, dass man namentlich aus unreifen Stachelbeeren die pectinige Säure leicht nicht rein erhalte und fand bei solcher

C	44,44	44,38	$\text{C}^6 =$	44,44
H	5,80	5,80	$\text{H}^{10} =$	6,17
O	49,76	49,82	$\text{O}^5 =$	49,39.

Man sieht, diese Mischung liegt dem Kohlehydrat unendlich nahe.

Will man nicht die Theorie, sondern die Zahlenbelege der Analyse entscheiden lassen, dann müssten unbedingt die Resultate von Chodnew, auf keinen Fall diejenigen von Fremy festgehalten werden und dennoch bestach die Theorie des Reifens der Früchte so sehr, dass man allüberall in den Lehrbüchern des Letzteren Anschauung wiedergegeben findet, kaum der anderen Forscher nur gedacht. Allein, nachdem 2 gallertartige Kohlehydrate wohl erkannt und bestimmt wurden, ganz analog den Pectinstoffen dargestellt, ferner erwiesen ist, dass auch die Substanz des arabischen Gummis derselbe Stoff ist, wie die früher von Fremy benannte Metapectinsäure, d. h. übereinstimmt mit der Metarabinsäure Scheibler's, und Pararabin, wie Metarabinsäure und Arabinsäure denselben Zucker, die Arabinose, liefern, ersteres indem es vorher in die andere Modification übergeht, ist man jedenfalls berechtigt, auszusprechen, dass eine Reihe von Kohlehydraten hier entdeckt wurde, welche eine schon längst fühlbare Lücke ausfüllen.

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 1846. Bd. 60. S. 334.

**) Arbeit von 1848.

nach verschiedenen Darstellungen enthält. Die für sich berechnete organische Substanz ergab 4,423 — 4,85 Proc. H und 43,4 — 44,4 Proc. C., woraus Regnault für die pectische Säure die Formel $C^{11}H^7O^{10}$ ableitet,*) welche 43,61 Proc. C. und 4,5 Proc. H gebraucht, das einatomige Silbersalz würde jedoch 43,0 Proc. AgO enthalten müssen. Ein Bleisalz ergab für die organische Substanz 43,1 — 43,4 Proc. C. und 4,3 — 4,5 Proc. H; ausserdem enthielt es 48,7 Proc. PbO, während das gleichatomige Salz 42,2 Proc. verlangt, endlich führt die Analyse der reinen pectischen Säure zu 4,7 Proc. H und 43,2 Proc. C. Im Ganzen genommen stimmen diese Zahlen für C und H leidlich; hinsichtlich der Basen glaubt Regnault, dass verschieden saure Verbindungen sich bildeten. Regnault erwähnt hierbei nichts vom Aschengehalt, der so schwierig aus diesen Gallertsubstanzen zu beseitigen ist.

Mulder**) findet pectische Säure und Pectin gleich zusammengesetzt, nur verschieden nach dem Gehalte an anorganischen Substanzen. Er stellt das Pectin aus Rüben und Aepfeln dar und erhielt sehr übereinstimmende Zahlen. C schwankt zwischen 45,2—45,9 Proc., H zwischen 5,0—5,5 Proc. Das Pectin enthielt noch gegen 6—10 Proc. Asche, aus Kalk, Eisenoxyd und Kieselsäure bestehend. Die Formel für Pectinsäure ist $C^{12}H^8O^{10}$ und verlangt 45,47 Proc. C. und 4,95 Proc. H. Fremy***) wiederholte alle die bisher beobachteten Darstellungsweisen der Pectinkörper und ging von vorn herein von der Ansicht aus, dass hier, ähnlich den Eiweisskörpern, Uebergangsformen vorliegen, bei denen sogar wenig daran liege, die Atomgewichte zu kennen oder auszumitteln, da sie nicht stabil sein können. Er stellt zuerst Braconnot's Pectin dar, findet gleichfalls, dass es nie aschenfrei erhalten werde und findet dann bei Elementaranalyse 43,5 Proc. C und 5,1—5,2 Proc. H,

*) $C = 6$ nach den früheren Formeln.

**) Journ. f. pract. Chemie 1838. 14. 277.

***) Annal. der Chemie und Pharmacie 1840. 35. 318.

war ja von jedem Chemiker in Frage gestellt worden, der die Zahlenbelege der Analyse erst als Beweismittel verlangte.

Jena im Juli 1876.

Ueber Kreosot und Carbonsäure.

Von Adolph Grätzel in Hannover.

Es wurde mir vor einiger Zeit Morson'sches Kreosot aus Holztheer, welches in England, seines angenehmen Geruches wegen, dem Buchenholztheerkreosot vorgezogen wird, zur Untersuchung zugesandt, was mich veranlasste, vergleichende Reactionen mit dem englischen Kreosot, dem Buchenholztheerkreosot und der Carbonsäure anzustellen.

Zu diesem Versuche wurden krystallisirte Carbonsäure, sehr gereinigtes Buchenholztheerkreosot des Handels, welches zwischen 200° und 226° Cels. vollständig überdestillirte, sowie aus der Kaliverbindung des Letzteren, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether gereinigt, darauf durch fractionirte Destillation gewonnenes chemisch reines Guajacol und Kreosol, — genommen.

Die Kreosote und Carbonsäure wurden in heissem Wasser gelöst, die Lösung erkalten gelassen und filtrirt.

Es ergab:

A. Die wässrige Lösung von:

Auf 15 Cub.-Cent. Probeflüssigkeit versetzt mit 1 Tro- pfen von:	Buchenholztheer- kresot.	Carbolsäure.	Englischem Kresot.
Eisenchlorid (kry- stallisirt) in 10 Th. Wasser gelöst.	beim Einfallen blau, sofort braun, nach dem Stehen orange	violett, bleibend	beim Einfallen blau, dann oli- vengrün, zuletzt schmutzig gelb
bei weiterem Zu- satz	dunkelbrauner Nie- derschlag	violett bleibend	hellbrauner Niederschlag
essigsaures Eisen- oxyd, trocknes, in 10 Th. Wasser gelöst	braun, dann nach dem Einfallen ins Violette schimm. zul. br. Niederschl.	braun und klare Lösung	wie bei Carbol- säure
schwefelsaures Eisenoxyd, trock- nes, in 20 Th. Was- ser gelöst	blau, dann ins Vio- lettschimmernd, zu- letzt brauner Nie- derschlag	violett, bleibend ohne Nieder- schlag	beim Einfallen grasgrün, dann gelber Nieder- schlag
salpetersaures Blei- oxyd in 10 Th. Wasser gelöst	klar, ohne Wir- kung	Trübung, beim Stehen geringer Niederschlag	wie bei Carbol- säure
Zinnchlorür in 10 Th. Wasser gelöst	weisser Nieder- schlag, im Ueber- schusse von Zinn- chlorür löslich	geringer Nie- derschlag, im Ueberschusse unlöslich	wie bei Carbol- säure.
neutrales essig- saures Bleioxyd in 10 Th. Wasser gelöst	weisser Nieder- schlag, im Ueber- schusse löslich	geringer Nie- derschlag, im Ueberschusse löslich	weisser Nieder- schlag im Ueber- schuss nur theil- weise löslich.

B. 1 Theil Kreosot od. Carbolsäure in 10 Theile
Alkohol von 92 % Tralles gelöst:

Wässrige Lösung von Eisenchlorid mit 1 Tropfen	beim Einfallen blau, dann grün	beim Einfallen violett, dann grün	beim Einfallen grün, dann schön kornblumen- blau.
--	-----------------------------------	---	--

C. Kreosote und Carbolsäure unvermischt:

Mit gesättigter alkoholischer Eisen- chloridlösung mit 1 Tropfen	schmutzig violett	beim Einfallen gelbgrün, dann braun	beim Einfallen grün, dann trüb hellbraun
bei Zusatz mehrerer Tropfen	sofort grün	sofort grün	sofort grün

Chemisch reines Guajacol und Kreosol verhielten sich ebenso wie
Buchenholztheerkresot.

Weiter wurde in der Hoffnung, ein Reagens zu finden, mittelst dessen man bei einem mit Carbolsäure verfälschten Kreosot, annähernd auf den Gehalt an ersterer schliessen dürfte, zuerst das Verhalten des Glycerin zum Kreosot geprüft, da nach A. M. Read (vergl. Polytechnisches Centralblatt 1874 pag. 607) gewöhnliches Handels- Kreosot in Glycerin löslich sein sollte.

Es bestätigte sich Read's Beobachtung, dass das englische Morson'sche Kreosot in Glycerin von 1,250 spec. Gew. unlöslich ist, Carbolsäure aber eine klare Lösung giebt.

Buchenholztheerkreosot verhält sich dagegen ganz anders, es löst sich nicht in Glycerin, sondern nimmt kalt damit geschüttelt, 92 Procent davon auf, beim Erwärmen scheidet sich jedoch ein Theil davon wieder aus, und es bleiben nur 50 % Glycerin von 1,250 spec. Gew. im Kreosot gelöst. Ein Zusatz von nur 5 % Carbolsäure bewirkt eine klare Lösung des Glycerin im Kreosot. — Ein Zusatz dagegen von 10 % und mehr Terpenthinöl vermindert nicht allein die Auflöslichkeit des Glycerin im Kreosot, sondern hebt letztere sogar ganz auf, so dass Buchenholztheerkreosot mit Terpenthinöl vermischt, sich gegen Glycerin ebenso indifferent verhält, wie englisches Kreosot. Die auf den Morson'schen Etiquetten angeführte Unlöslichkeit in Glycerin ist daher nur ein Kriterium für ein unreines Product.

Das von Read erwähnte Verhalten von Ammoniak wurde mit einer Ammoniakflüssigkeit von 0,940 spec. Gew. geprüft.

Buchenholztheerkreosot wie englisches Kreosot nahmen nur 15 % Ammoniak auf, und ein Zusatz von 10 % Carbolsäure änderte nichts daran; erst bei Hinzufügung von 15 % Carbolsäure wurden 5 % Ammoniakflüssigkeit mehr gelöst. Gegenüber anderen Angaben wurde hierauf constatirt, dass Carbolsäure auch nur mit 25 % Ammoniakflüssigkeit von 0,940 spec. Gew. gemischt werden darf, um eine klare Lösung zu erhalten, ein weiterer Zusatz von Ammoniakflüssigkeit bleibt indessen ungelöst, und scheidet sich wieder ab. Aus einer alkoholischen Lösung des Kreosots wird Letzteres durch Ammoniakflüssigkeit von 0,940 spec. Gew. wieder aus-

geschieden, selbst wenn es mit Carbolsäure gemischt ist; dagegen bleibt eine alkoholische Lösung von Carbolsäure bei jedem Zusatz von Ammoniakflüssigkeit von 0,940 spec. Gew. klar gelöst.

Die vom Buchenholztheerkreosot wie vom englischen Kreosot nicht gelöste Ammoniakflüssigkeit nahm nach einigen Stunden erst eine schmutzig gelbe, dann nach 24 Stunden eine schmutzig olivengrüne Färbung an, während die mit Ammoniakflüssigkeit gesättigten Kreosote gelb gefärbt wurden. Bei alkoholischen Lösungen der Kreosote mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, trat eine schön olivengrüne Färbung schon nach einigen Stunden ein.

Carbolsäure nahm, mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, eine violette Färbung an, während das nicht aufgenommene Ammoniak ungefärbt blieb.

Chemisch reines Guajacol giebt mit Ammoniak von 0,940 spec. Gew. sofort eine weisse krystallinische Verbindung, die im Ueberschuss von Ammoniak unlöslich ist; die nicht aufgenommene Ammoniakflüssigkeit färbte sich nach mehreren Stunden intensiv grün.

In dem Polytechnischen Centralblatt 1874 pag. 671 ist erwähnt, dass man einen Gehalt von 1 Theil Carbolsäure in 50 Theilen Kreosot durch Kochen mit Salpetersäure leicht nachweisen könne, da Kreosot dadurch in Oxalsäure überginge, während Carbolsäure in Pikrinsäure umgewandelt würde. Bei mit chemisch reinem Guajacol angestelltem Versuche zeigte sich jedoch, dass dieses bei Behandlung mit Salpetersäure ausser Oxalsäure auch ein Nitroproduct liefert, welches sich vollständig als Pikrinsäure erwies, daher auch diese Reaction zweifelhaften Werth hat. Diese Reaction hat übrigens weiter nichts Auffallendes, da sehr viele Körper aus der aromatischen Gruppe, beim Behandeln mit Salpetersäure, Pikrinsäure geben.

Endlich wurde die von Prof. E. Jacquemin (vergl. Pharmaceutische Centralhalle 1875 pag. 385) für Carbolsäure vorgeschlagene Reaction mittelst Anilin und unterchlorigsaurem Natron geprüft; es gaben indessen Kreosot, wie chemisch

reines Guajacol und Kreosol dieselbe blaue Reaction mit Anilin und unterchlorigsaurem Natron, wie Carbolsäure. Bei Untersuchungen von Blut, Milch etc., kann daher diese Reaction für Carbolsäure speciell und allein nicht maassgebend sein, und müsste auf Kreosot ausgedehnt werden.

Carbolsäure giebt mit Bromwasser einen dicken weissen Niederschlag von Tribromphenol; eine ähnliche Verbindung giebt es mit Kreosot, die indessen orange gelb gefärbt ist.

Die englische Pharmacopöe führt über die Eigenschaften des Kreosots mit auf: „A slip of deal dipped into it and afterwards into hydrochloric acid, acquires on exposure for a short time to the air a greenishblue colour.“

Diese grünblaue Färbung zeigt ein Fichtenspahn nicht blos mit Kreosot, sondern auch mit Carbolsäure und Salzsäure allein, und ist dieses Verhalten nach Tiemann und Haarmann (vergl. Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 1874 pag. 610) nur eine Reaction für Coniferin.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dass die verschieden angegebenen Reactionen für Kreosot und Carbolsäure maassgebend sind, wenn man jedes Product einzeln im chemisch reinen Zustande vor sich hat, Verfälschungen aber des Ersteren mit dem Letzteren auf solche Weise schwer bis jetzt nachzuweisen sind, solange als ein Zusatz von Carbolsäure zum Kreosot 10 % bis 15 % nicht übersteigt.

Nachdem durch obige Reactionen schon ziemlich nachgewiesen war, dass das englische Morson'sche Kreosot vom Buchenholztheerkreosot sehr abweichend sei, wurde Ersteres einer weiteren Untersuchung unterzogen. Schon bei der Mischung mit caustischer Lauge zeigte sich ein intensiver Geruch nach feinem Terpenthinöl, welches dann auch dem englischen Kreosot den angenehmen Geruch verleiht und dadurch besticht. Der hohe Siedepunkt des englischen Kreosots von 214° bis 239° Cels. liess ausserdem vermuthen, dass noch andere Oele darin enthalten sein müssen, was sich bei der fractionirten Destillation theils durch den eigenthümlichen Geruch, theils durch das wiederholt geprüfte Verhalten gegen oben angeführte Reagentien bestätigte. Eine Trennung der im engli-

schen Kreosot enthaltenen fremden Oele ist sehr schwierig, da dieselben mit in die Laugenverbindungen, selbst sehr verdünnte, übergehen, und durch fractionirte Destillation allein nicht zu scheiden sind.

Ein dem Morson'schen Kreosot aus Holztheer (nicht Buchenholztheer) vollständig gleiches Product erhielt ich mit Leichtigkeit aus reinem Fichtenholztheer, und in der That scheint das englische Kreosot aus Fichtenholztheer gewonnen zu sein. Während die Reinigung des Buchenholztheer-Kreosots mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden, ist die Darstellung eines, seiner Zusammensetzung nach, so gemischten Kreosots aus Fichtenholztheer sehr leicht. Diesem Letzteren fehlt aber ein Hauptbestandtheil des Buchenholztheer-Kreosots, nemlich das „Guajacol“ gänzlich, und bei dem grossen Gehalt an noch nicht näher untersuchten, fremden Bestandtheilen des Morson'schen wie im Allgemeinen des Fichtenholztheer-Kreosots, können die physiologischen, wie namentlich medicinischen Eigenschaften desselben mit reinem Buchenholztheer-Kreosot nicht auf gleicher Linie stehen. Die medicinischen Wirkungen des Fichtenholztheer-Kreosots möchten oftmals, bei dem unreinen Zustande, die entgegengesetzten Wirkungen hervorrufen, als man von reinem Buchenholztheer-Kreosot zu erwarten berechtigt ist, und muss daher Ersteres als für pharmaceutische Zwecke durchaus untauglich, verworfen werden.

Ein reines Buchenholztheer-Kreosot besteht vornehmlich aus Guajacol, mit wenig Kreosol, und muss dasselbe folgende Eigenschaften haben:

Es ist eine farblose, höchstens weingelbe ölige Flüssigkeit von 1,08 spec. Gew., die zwischen 200° — 225° Cels. unverändert destillirt. Bei Monate langem Stehen am Licht, und selbst in offenen Gläsern, darf es sich höchstens dunkel weingelb, nicht roth färben. Ein Kreosot, welches sich hierbei roth färbt, enthält noch fremde Bestandtheile, und ist für medicinischen Gebrauch nicht geeignet. Es muss in caustischer Lauge vollständig löslich sein, und dürfen bei Zusatz von Wasser keine Kohlenwasserstoffe als Oel ausgeschieden

werden. Diese Kohlenwasserstoffe sind im Allgemeinen schwer zu entfernen, und besitzen einen sehr unangenehmen Geruch. Es muss mit den oben angeführten Reagentien die angegebenen Reactionen zeigen. Es ist in 80 Theilen kaltem Wasser löslich; kochendes Wasser löst mehr, indessen scheidet sich der Ueberschuss beim Erkalten und bei längerem, oft Tage langem, Stehen wieder aus. Es nimmt von Glycerin von 1,250 spec. Gew. 50 Procent seines Volumen auf.

Die Pharmacopoea germanica verlangt, dass das Kreosot folgende Eigenschaften habe: „Liquor coloris expers, tempore flavescens aut rubescens, limpidus, odoris penetrantis, calore 200° superante ebulliens, in aquae frigidae partibus octoginta, in aquae fervidae partibus viginti quatuor, in spiritus, aetheris, oleorum copia quantacumque et in liquore Kali caustici perfecte solubilis.

Cum liquore ammonii caustici misceri ne possit, neve solutio aquosa ferri sesquichlorati addito caerulescat.“

Vergleicht man nun die Resultate der vorstehenden Untersuchungen, so bedarf die Vorschrift der Pharmacopoea germanica um so mehr einer Correctur und präziser Vorschrift, da die gegenwärtige, besonders bei Verfälschung mit Carbolsäure durchaus nicht stichhaltig ist. Die verlangte Löslichkeit des Kreosots in 24 Theilen warmen Wassers ist unrichtig, und giebt beim Erkalten zu Täuschungen Veranlassung. Kreosot darf nicht roth werden; es kann immerhin mit nahezu 15 % Carbolsäure gemischt sein, ohne das Verhalten zum Ammoniak zu ändern. Aus demselben Grunde ist die in der Pharmacopoea angegebene Löslichkeit in verdünnter caustischer Lauge nicht maassgebend, und diese Reaction würde nur den Beweis liefern, dass keine indifferenten Oele dem Kreosot mehr beigemischt sind. Auch die Reaction mit Eisenchlorid für wässrige Kreosotlösung würde eine Fälschung mit Carbolsäure nicht erkennen lassen.

Eine Verfälschung des Kreosots mit Carbolsäure kann man annähernd durch fractionirte Destillation, besonders aber dadurch nachweisen, dass man mittelst gesättigter alkoholischer caustischer Kalilauge eine Kaliverbindung herstellt, und

diese aus Aether umkrystallisirt. Die Carbolsäure geht dann in die Mutterlauge über, woraus sie durch Abscheidung mittelst einer Säure, und weiterer Destillation leicht nachgewiesen werden kann.

Hannover, Januar 1877.

Bemerkungen zu: B. Hirsch, Ueber die gebräuchlichen Aräometer und ein neues Normalaräometer.*)

Von H. Werner, Apotheker in Breslau.

Im August-Heft des vorigen Jahres vom Archiv der Pharmacie hat Herr Dr. Hirsch in einem sehr schätzenswerthen Aufsätze die Vortheile aufgezählt, welche aus der Bestimmung der specifischen Gewichte durch ein gleichartiges Instrument erwachsen, und sich mit grosser Vorliebe für die nach seinen Angaben abgeänderte Wittstocksche Spindel ausgesprochen.

Aus allem Gesagten geht hervor, dass wir diese Arbeit einem Apotheker-Revisor zu danken haben, und dass es sich hier vorzugsweise um Prüfung von officinellen Präparaten, also der Flüssigkeiten handelt, welche nach der Pharmac. german. bei Apotheken-Revisionen Gegenstand der Untersuchung sein sollen. Von diesem letzteren Gesichtspunkt aus bitte ich die nachfolgenden Zeilen beurtheilen zu wollen.

Zuerst giebt Hirsch die wünschenswerthen Eigenschaften des von ihm vorgeschlagenen Controll- oder Normal-Aräometer an. Mit 1, 2 u. 3 dieser Angaben kann und muss sich Jedermann einverstanden erklären; bei 4 dürfte doch bezweifelt werden, dass sich eine Wägung mit den unausbleiblichen Hindernissen und Nebenarbeiten, wie: Reinigen des Instruments etc. etc., in 1—2 Minuten ausführen lässt. Bei 5 möchte ich mich bei dem Reinigen gegen das Austrocknen des Cylinders entscheiden, und mich mit einem vollkommenen

*) Bd. 209. S. 107 dieser Zeitschrift.

Auslaufenlassen desselben begnügen. Das Austrocknen ist so leicht nicht, und ist oft Veranlassung, dass die zunächst zu prüfende Flüssigkeit die Fusseln und Stäubchen aufnimmt, welche vom Handtuch zurückbleiben; ausserdem ist die geringe Spur Wasser, welche an den Wandungen des Cylinders hängen bleibt, bei dem von der Pharmacopöe gestatteten Spielraum, ohne nennenswerthen Einfluss auf die Flüssigkeit. Eine Ausnahme machen nur Chloroform und concentrirte Schwefelsäure, welche ein trockenes Gefäss bedingen, und, wenn nicht zwei Cylinder zur Verfügung stehen, vor den übrigen Flüssigkeiten, und zwar zunächst das Chloroform, zu wiegen wären. Mit 6 — 12 vollkommen einverstanden.

Als übliche Instrumente werden aufgezählt:

- a) das Piknometer,
- b) das Scalen - Aräometer,
- c) die sogenannte Mohr'sche Waage,
- d) das sogenannte Wittstocksche Gewichts - Aräometer.

a) das Piknometer. Bei diesem scheinen Herrn Dr. Hirsch die Schwierigkeiten grösser zu sein, als sie in Wirklichkeit sind. Die Waage anlangend, müsste bei einem tausend Gran- oder Hundert-Grammglas zu den Bestimmungen der specifischen Gewichte jede Recepturwaage genügen. Da aber nicht verlangt werden kann, dass der Revidirte seine Waage auf einige Zeit dem Revisor hergiebt, hilft man sich mit einer kleinen Tarirwaage, welche zu diesem Zweck in jeder guten Apparaten-Handlung für nicht zu vieles Geld zu haben und bequem zu transportiren und aufzustellen ist. Der Vorwurf der Ungenauigkeit, welcher den Präcisions - Gewichten gemacht wird, erscheint etwas hart. Diese dürften doch für alle Fälle ausreichen, und Normalgewichte recht gut ersetzen. Ein anderer, von Hirsch nicht erwähnter Uebelstand ist folgender: Die zu diesen Wägungen bestimmten Gläser haben vielfach als Stöpsel ein kleines Thermometer genau eingeschliffen, welches den grossen Vortheil gestattet, beim Wiegen zu gleicher Zeit die Temperatur zu bestimmen. Diese Stöpsel schleifen sich durch den häufigen Gebrauch mit der Zeit tiefer ein, und die Bestimmung wird, besonders bei specifisch

schweren Flüssigkeiten, ungenau; doch lässt sich dieser Fehler umgehen, wenn alle 4—5 Jahre ein neues Glas zur Anwendung kommt. Ich habe mich Jahre lang dieser Flaschen bedient, und habe stets zufriedenstellende Resultate erhalten. In Bezug auf Reinigen und Austrocknen beziehe ich mich auf das oben Gesagte. Was

b) die Scalen-Aräometer betrifft, so ist Herrn Dr. Hirsch nur beizustimmen, wenn er wünscht, dass diese bei Revisionen nicht anzuwenden sind. Die geringste Verrückung der innen angebrachten Papierscala, welche durch Stoss z. B. im Wagen auf der Landstrasse bei schlechtem Wege leicht hervorgebracht werden kann, und auch schon hervorgebracht worden ist, macht den Apparat untauglich, und leider ist die Untauglichkeit der Art, dass sie so lange unbemerkt bleibt, und so lange Fehler zur Folge hat, bis sich Gelegenheit zum Vergleich mit andern Instrumenten darbietet.

c) die Mohr'sche Waage. Diese ist von Hirsch eingehender behandelt worden. Es wird sich empfehlen, die von ihm aufgestellten Mängel der Reihe nach entweder zu bestätigen, oder zu widerlegen.

ad 1. wird gerügt, dass der Apparat durch die zu wägenden Flüssigkeiten, oder deren Dämpfe, als Chlor, Schwefelwasserstoff etc. angegriffen werden kann. Da nur Glas und Platin in die Flüssigkeit eintauchen, erscheint hier die Möglichkeit angegriffen zu werden, nicht grösser, als bei anderen Instrumenten. Von Chlorwasserstoffsäure abgesehen, würden, wenn sie vorkommen sollten, nur Chlor und Schwefelwasserstoff, und zwar nur dann zerstörend wirken, wenn der Waagebalken, wie das bei den Mohr'schen Waagen selten der Fall sein dürfte, nicht vergoldet ist. Sollten sich diese Gase zeigen, was ja durch den Geruch leicht zu erkennen ist, nun, dann würden die Flüssigkeiten, um deren Prüfung es sich hier lediglich handelt, schon desshalb als fehlerhaft zu moniren sein, und sicher wird Niemand von einem fehlerhaften Präparat zum Ueberfluss noch das specifische Gewicht bestimmen wollen.

ad 3. Die fehlende Markirung des Punktes, bis zu welchem die Einsenkung stattfinden muss, ist wohl kaum als Fehler anzunehmen. Zuvörderst erlaubt der kurze Cylinder nicht eine zu tiefe Einsenkung, wenn das als Senkkörper benutzte Thermometer nicht aufstossen soll; wird zu wenig eingesenkt, nun, dann hat an dem Fehler nicht der Apparat, sondern die Unachtsamkeit des Arbeitenden Schuld, und für diese kann wohl ein an und für sich gutes Instrument nicht verantwortlich gemacht werden. Zudem muss wohl von vorn herein angenommen werden, dass Derjenige, der mit solch einem Instrument arbeitet, auch verstehen muss, damit umzugehen, und er wird gewiss darauf sehen, dass die Oese des Senkkörpers jedenfalls sich unter dem Niveau der Flüssigkeit befindet. Bei dunklen, oder unvollkommen durchsichtigen Flüssigkeiten, zu denen hier nur: *Liquor ferri sesquichlorati*, *Liquor ferri sulfurici oxydati* und *Tinctura Opii simplex* gerechnet werden können, scheint mir das Erkennen der Marke, wenn sie vorhanden, bei allen Instrumenten ziemlich gleich undeutlich zu sein. Ein richtiges Aufstellen des Apparates muss nicht nur hier, sondern auch bei jedem anderen Apparat als selbstverständlich vorausgesetzt werden.

ad 4 u. 5. lässt sich das Reinigen der Instrumente von den hier in Frage kommenden Flüssigkeiten leicht ausführen, da eine Prüfung des specifischen Gewichts fester Körper ausgeschlossen ist. Nach meiner Erfahrung gehören diese Bestimmungen im pharmaceutischen Laboratorium zu den Seltenheiten. Werden sie verlangt, würde sich das Piknometer, welches leicht gereinigt werden kann, und welches überall da, wo derartige Arbeiten vorkommen, gewiss vorhanden ist, am meisten empfehlen. Blosses Abreiben oder Ausreiben mit Sägespähnen und Filtrirpapier wird in den seltensten Fällen genügen. Die Arbeit des Austrocknens des Senkkörpers mittelst eines Handtuches will mir nicht so schwierig erscheinen; mir wenigstens ist dabei noch nie ein Platindraht beschädigt worden.

ad 6. Die Construction ist allerdings complicirter, als die der einfachen Senkspindel, doch kommt dieser Umstand

nur beim Aufstellen und Einräumen der Waage in Betracht; auf die Arbeit des Wiegens wirkt sie nicht ein. Die übrigen angeführten Fehlerquellen fern zu halten ist Sache des Mechanikers, sie werden gewiss nie vorkommen, wenn das Instrument von einer verlässbaren Handlung bezogen worden ist, oder haben, wenn sie vorkommen, ihren Grund in der Unachtsamkeit des Arbeiters.

ad 7. Die Prüfung des Instruments lässt sich auf die Weise in kurzer Zeit ausführen, dass der Senkkörper, an der richtig aufgestellten Waage angehängt, in destillirtes Wasser von $+ 15^{\circ}$ C. getaucht, und der schwerste Reiter angehängt wird. Steht dann der Balken horizontal, neigt er sich weder auf die eine noch auf die andere Seite, dann ist das Instrument gut. Die Prüfung der Reiter kann auf jeder kleinen Handwaage geschehen, wie sie in den Apotheken gefunden wird. Eine Beschädigung des in den Kästchen gut und fest gepackten Waagebalkens ist wohl nur bei so grossem Stoss möglich, wie er bei einem Eisenbahnunglück, oder beim Umwerfen des Wagens auf der Landstrasse statt hat. Nach solchem Ereigniss wird gewiss von jedem gewissenhaften Revisor zur genauesten Prüfung seiner Apparate geschritten werden.

ad 8. Die Beschädigung oder der Verlust irgend eines Theiles macht allerdings den Apparat untauglich. Doch ist hier immer noch in einzelnen Fällen eine Ergänzung des schadhaften Theiles möglich, ein Vorzug, den dieser Apparat vor denjenigen im Voraus hat, die überhaupt nur aus der Spindel bestehen. Ist diese nur im Geringsten beschädigt, muss sie durch eine neue ersetzt werden. In wie weit bei der Mohr'schen Waage eine Ergänzung möglich, darüber habe ich keine Erfahrung, weil die meinige noch keiner Reparatur bedürftig gewesen, wohl aber habe ich jüngst erst erfahren, wie leicht eine Ergänzung einzelner Theile der von Hirsch nur kurz erwähnten Westphal'schen Waage möglich ist, wenn nicht gerade die Seele derselben, der Senkkörper zerbrochen wird. Es sei mir desshalb gestattet, die Vortheile

dieser Waage anzuführen, deren ich mich seit länger als zwei Jahre mit dem besten Erfolge bedienen.

Der von Hirsch angegebenen Construction dieses Instruments möchte noch hinzugefügt werden, dass der ganze Apparat aus nur vier Stücken besteht: dem Stativ, dem Waagebalken, dem Thermometer als Senkstück und dem Cylinder, welche sehr leicht und sehr schnell aufgestellt, und auch wieder eingepackt sind. Der Waagebalken ist stark vergoldet, und dadurch unempfindlich gegen etwa der zu wiegenden Flüssigkeit — Chlorwasserstoffsäure — entströmende, andere Metalle angreifende Dämpfe oder Gase gemacht. Jede Waage trägt eine Nummer, unter welcher der Fabrikant in seinem Journal die Verhältnisse derselben auf das Genaueste eingetragen hat. Wird also durch irgend welchen unglücklichen Zufall oder eine Ungeschicklichkeit der Platindraht, oder ein Reiter schadhaft, genügt es, das Eine oder das Andere zu Waage No. ? zu bestellen, und nach 24 Stunden ist das fragliche Object zwischen steifes Papier (Actendeckel) geheftet im Briefcouvert an den Besteller unterwegs. Zerbricht das Thermometer, dessen Grade übrigens zwei Millimeter von einander entfernt sind und dadurch das Ablesen der Temperatur leicht ermöglichen, dann allerdings muss der ganze Apparat eingeschickt werden, denn nach diesem richtet sich die Schwere des Balancirungsgewichtes am Balken und das Gewicht der Reiter.

Die Arbeit mit diesem Instrument geht schnell und leicht.

Anderthalb Stunden genügen mehr als hinreichend, um die 26 von der Pharmacopöe verlangten Prüfungen vorzunehmen. Dadurch, dass ein Thermometer als Senkkörper dient, können Differenzen, welche ihren Grund in zu hoher oder zu niederer Temperatur der zu prüfenden Flüssigkeit haben, durch Nachschlagen in der jedem Revisor zur Hand seienden Tabelle sofort ausgeglichen werden, ohne dass es nöthig wird, die Flüssigkeit durch ein anderes Instrument auf ihre Temperatur zu prüfen, oder durch Erwärmen oder Abkühlen auf $+ 15^{\circ} \text{C.}$ zu bringen. Der Punkt, wie tief die Spindel einzusenken ist, kann allerdings auch hier nicht markirt wer-

den; man senkt eben so tief, dass ein kleines Stück des Platindrahts mit eintaucht, und nicht so tief, dass der Senkkörper auf den Boden des Cylinders aufstösst. Werden diese beiden Momente inne gehalten, so sorgt schon die Höhe des Cylinders, in welchem die Wägung vorgenommen wird, dass weder nach der einen, noch nach der andern Seite hin gefehlt wird.

Die Reinigung lässt sich leicht dadurch vornehmen, dass der Senkkörper ausgehakt, zwischen den Daumen und den Zeigefinger der linken Hand genommen, und Wasser darüber gegossen wird, indem man denselben zwischen den Fingern hin und her dreht. Das Abtrocknen geht deshalb leicht und gefahrlos, weil der Senkkörper von glatter Form und ohne Einschnürung ist. Die Spur Wasser, welche trotz Auflegen auf Fliesspapier nach dem Abtrocknen mittelst Handtuch an dem Platindraht etwa hängen bleiben sollte, ist ganz ohne Belang, weil sie verschwindend klein ist, und, wie schon oben angegeben, weil in den meisten Fällen ein Spielraum von fünf Zahlen in der dritten Decimalstelle erlaubt ist.

Die Richtigkeit ist leicht dadurch constatirt, dass man die Waage so aufstellt, dass die beiden als Zunge dienenden Spitzen einander vollkommen gegenüber stehen, der Senkkörper in destillirtes Wasser von $+ 15^{\circ}$ C. getaucht, und der schwerste Reiter richtig angehängt, die Waage wieder vollständig im Gleichgewicht steht. Das Gewicht der Reiter wird hier, wie bei der Mohr'schen Waage geprüft. Die Empfindlichkeit ist so gross, dass, wenn sie mit Weingeist eingestellt ist, und der Cylinder mit der warmen Hand umfasst wird, der Senkkörper nach 8—10 Secunden merklich in die Höhe steigt.

Die zum Prüfen nöthige Flüssigkeitswaage beträgt kaum 100 g., und was die Dauerhaftigkeit und bequeme Transportation betrifft, so wüsste ich nach den von mir bis jetzt gemachten Erfahrungen auch nicht das geringste Nachtheilige anzuführen. Sollte auf der Reise durch irgend welchen unglücklichen Umstand eine Beschädigung entstanden sein, so ist diese beim Aufstellen des Instruments sofort daran

zu erkennen, dass dasselbe nicht richtig einsteht. Der Preis der Westphal'schen Waage ist allerdings höher, als der sämmtlicher von Herrn Dr. Hirsch angegebenen.

Ich komme nun zu dem letzten besprochenen Instrument, der Wittstock'schen Spindel, und der an derselben von Hirsch angegebenen Abänderung.

Die Vortheile derselben sind vom Verfasser so eingehend besprochen und richtig hervorgehoben worden, dass ich an der Hand seiner Arbeit mir nur gestatten will, die Nachtheile derselben, wie ich sie in meiner früheren Praxis kennen gelernt, kurz zu erwähnen.

Zunächst konnte ich nie eine gewisse Furcht vor dem dünnen Hals des Instruments verlieren, welche auch eine kleine Unzartheit in der Behandlung leicht durch Zerspringen ahnt, und dadurch das Instrument unbrauchbar macht. Die Prüfung wäre dann eine leichte, wenn die Flüssigkeiten von 1,200, resp. 1,400 spec. Gewicht so leicht bei der Hand wären; sie müssen aber erst dargestellt, und mit Hülfe anderer Instrumente auf ihre Richtigkeit geprüft werden.

Bei der Wägung, besonders von Flüssigkeiten von hohem spec. Gewicht ist streng darauf zu achten, dass die aufgelegten Gewichte genau auf der Mitte des Tellers liegen, eine kleine Abweichung bringt die Spindel sofort in schiefe Lage, und schliesst die Möglichkeit nicht aus, dass sie unbemerkt die Wandung des Cylinders berührt und dadurch Veranlassung zu einer fehlerhaften Beobachtung giebt. Die Auflegung der kleinen Gewichte in Blättchenform muss ebenfalls mit grosser Genauigkeit und grosser Geschicklichkeit geschehen. Ein klein wenig schief auflegen, oder eine kleine Berührung mit der Pincette genügen, sie heruntergleiten, und vielleicht gar in die Flüssigkeit hineinfallen zu lassen. Dass letzteres für Beide, für Flüssigkeit und Gewicht nicht in allen Fällen gleichgültig ist, bedarf kaum der Erwähnung.

Da der Spindel selbst Thermometer fehlt, muss nöthigen Falls die zu prüfende Flüssigkeit mit einem besonderen Thermometer geprüft werden, wodurch der Arbeiter, wenn auch nur geringen, doch Verlust an Zeit und Mühe hat.

Ueber die nach Angabe von Herrn Dr. Hirsch abgeänderte Wittstock'sche Spindel darf ich mir ein Urtheil nicht erlauben, weil ich sie noch nicht unter den Händen gehabt. Ein sehr wesentlicher Vortheil dieses Instruments scheint darin zu liegen, dass das weisse Glasstäbchen, an welchem die Marke angebracht, nicht eingekittet, sondern eingeschmolzen ist. Der Fall ist doch nicht ganz ausgeschlossen, dass beim Wägen einer spirituellen Flüssigkeit, diese auf den Teller gelangend, bei dem eingekitteten Stäbchen leicht ein Auflösen des Kittes bewirkt, und dadurch auch ein Verrücken der Marke möglich gemacht werden kann. In Bezug auf Handhabung dürfte sie sich wenig von der Wittstock'schen Spindel unterscheiden.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass es wohl sehr schwer sein wird mit einer, allgemeine Anerkennung findenden Bestimmtheit zu behaupten: Dieses oder jenes Instrument ist das Beste, und verdient den Vorzug. Herr Dr. Hirsch ist von der Vorzüglichkeit der Wittstock'schen Spindel überzeugt; er wird sich nach wie vor dieser bedienen, und ich bilde mir nicht ein, dadurch, dass ich die vorzüglichen Eigenschaften der Westphal'schen Waage hervorgehoben habe, Herrn Dr. Hirsch zu anderer Ansicht gebracht zu haben, weil ich mit Vorliebe mit dieser arbeite.

Weshalb aber sollte von der Regierung der Gebrauch eines Normal-Instruments anbefohlen werden? Wenn sie dies beim Verkauf von Spiritus thut, so thut sie es bei dieser Handelswaare aus demselben Grunde, aus dem sie befiehlt, dass Flüssigkeiten beim Verkauf nur mittelst geeichter Hohlmaasse gemessen werden sollen. Die Prüfung der specifischen Gewichte ist eine rein wissenschaftliche Arbeit. Die Wissenschaft aber ist frei, darum überlasse man auch dem wissenschaftlich gebildeten Pharmaceuten die freie Wahl der Instrumente und Apparate für seine Arbeiten, man mache nicht die Waage, sondern den Wägenden für die Resultate seiner Wägungen verantwortlich, und erspare uns eine neue Bevormundung!

Breslau im November 1876.

Mittheilungen aus der pharmaceutischen Schule in Wien.

Ueber Kunstbutter.

Von Dr. R. Godeffroy in Wien.

Der Verbrauch der sogenannten Kunstbutter nimmt seit etwa 2 Jahren immer grössere Dimensionen an, kaum können die bis jetzt bestehenden Fabriken allen Anforderungen genügen. In Hamilton (Canada) werden in einer einzigen Fabrik wöchentlich mehr als 1000 Kilo imitirter Butter verschifft und in Frankreich exportiren die Pariser und Nancyer Oleo-Margarin-fabrik ihre Kunstbutter selbst nach Deutschland, obwohl auch hier, wie in Frankfurt a/M. und in Liesing bei Wien ganz enorme Mengen dieses Fabrikates täglich auf den Markt gebracht werden.

Man kann freilich weder vom sanitären nach vom volkswirtschaftlichen Standpunkte gegen den Gebrauch der Kunstbutter etwas einwenden, da dieselbe bekanntlich aus nichts andern besteht, als aus dem aus weicheren und leichter schmelzbaren Fetten bestehenden Abfall der Verarbeitung von Talg.

Der chemischen Zusammensetzung nach besteht die Kunstbutter und die echte Butter der Hauptsache nach aus Stearin, Palmitin, Olein. Echte Butter enthält nun ausserdem kleine Mengen von Triglyceriden der Butter-, Capron-, Capryl- und Caprinsäure, welche den eigenthümlichen Geruch und theilweisen Geschmack bedingen. Endlich enthält die echte Butter noch kleine Mengen von Milchbestandtheilen, wie Wasser, Käsestoff und Milchzucker. Letztere fehlen aber auch der Kunstbutter nicht, da man die Abfälle des Talges, welche sich zur Kunstbutter eignen, mit Milch zusammenrührt.

Berücksichtigt man nun den viel niedrigeren Marktpreis der künstlichen Butter gegenüber dem der echten, so kann bei der hohen Bedeutung, welche die Fette für die Ernährung des Menschen erlangt haben, gar kein Bedenken gegen den immer mehr sich steigernden Consum des neuen Fabrikates erhoben werden.

Allein es zeigt sich immer mehr, dass die Kunstbutter zur Verfälschung der echten Butter vom Zwischenhändler und Kleinverkäufer genommen wird, wodurch die Gefahr der Uebervorthellung für die Consumenten naheliegend ist.

So theilt der „Amerikanische Agrikulturist“*) mit, dass in verschiedenen Käsereien Amerikas, die als „Oleomargarin“ bekannte Substanz mit der abgerahmten Milch gemischt und aus dieser Käse bereitet werde.

Wenn nun auch die Milchwirthschafter in Maine, Ohio und im Nordwesten sich bereits gegen das Abrahmen der Milch überhaupt erklärt haben, und desshalb das Oleo-Margarin nicht verwenden werden, so ist obige Thatsache für uns insofern von Wichtigkeit, da ganz colossale Mengen amerikanischen Käses nach Europa verschifft werden. Auch in pharmaceutischen Kreisen scheint die Beimengung der Kunstbutter anzufangen, manche Unannehmlichkeit zu bereiten, da das Bureau des pharmaceutischen Kreisvereines Leipzig für Untersuchungen von Nahrungsmitteln und für hygienische Zwecke, einen Preis von 300 Mark aussetzt für die Ermittlung einer sicheren und praktischen Prüfungsmethode der Kunstbutter auf Verfälschungen durch fremde Fette**).

Es dürfte daher vielleicht von Nutzen sein, wenn ich hiermit das Verfahren bei der Bereitung der sogenannten Kunstbutter etwas näher beschreibe. Es wird mir dies um so leichter, als ich durch die Güte des Herrn Sary in Liesing, welcher die bei weitem grösste Menge von Kunstbutter in Oesterreich darstellt, der vollständigen Fabrikation dieses Kunstproduktes in seiner Fabrik beiwohnen durfte und ich auch von diesem Herrn die beifolgende tabellarische Uebersicht der Verarbeitung des Rindertalges erhalten habe.

Der aus den Schlachthäusern frisch bezogene Talg***) wird in eigens hierzu eingerichteten Wagen in Eis gut eingelegt

*) Nach der „Neuen freien Presse“ Abendblatt von 10. 10. 1876.

**) Nach Zeitschrift des allg. öst. Apoth.-Vereins 1876. 548.

***) Zur Kunstbutter-Fabrikation wird niemals ein schon alter Talg, (etwa der aus Russland in ganz enormen Mengen bezogene) verwendet.

zur Fabrik geführt. Hier trennt man die fleischigen, blutigen und unreinen Stücke vorsichtig von den vollkommen rein weissen und benutzt nur die letzteren zur Darstellung der Kunstbutter. Der vollkommen rein weisse, frische Talg führt den Namen Nierenfett; ein Ochse liefert, wie beifolgende Tabelle zeigt ungefähr 28 Kilo Nierenfett. Dasselbe wird geschmolzen und durch Leinwandbeutel colirt, um es von den etwa noch anhängenden Faser- und Fleischtheilen vollkommen zu befreien. Das colirte Fett wird nun erkalten gelassen, wobei der schwerlöslichste und schwerschmelzbarste Bestandtheil des Talges, nemlich das Tristearin zuerst ausgeschieden wird, das ist zwischen 50—60° C. Die leichter schmelzbaren Bestandtheile des Talges, also jene, welche bei der genannten Temperatur nicht erstarren, das Triolein mit noch kleinen Mengen Tristearin und Tripalmitin, werden abgegossen. Aus 28 Kilo Nierenfett erhält man beiläufig 16,5 Kilo des Gemenges der letzteren Fette; sie führen den Namen Oleo-Margarin; man lässt sie in noch flüssigem Zustande durch hölzerne Rinnen laufen, durch welche gleichzeitig Wasser in entgegengesetzter Richtung fliesst. Dadurch wird das Oleo-Margarin gewaschen und stockt zu einer gelblichen butterartigen Masse. Letztere wird schliesslich mit Milch (ohne oder mit Salzzusatz) innig verarbeitet — verbuttert, wie es heisst — und liefert ungefähr 18 Kilo der sogenannten Kunstbutter, die gewöhnlich in ovale Stücke von $\frac{1}{2}$ Kilo Gewicht in den Handel gebracht werden.

Diese so gewonnene Kunstbutter hat ein blassgelbes vollkommen homogenes Aussehen, schmeckt nicht im mindesten talgig oder unangenehm und zergeht im Munde gerade so wie echte Butter. Sie unterscheidet sich von letzterer, durch den Mangel des die echte Butter charakterisirenden Geschmacks, durch einen niedrigeren Schmelzpunkt, durch einen geringeren Wassergehalt und durch eine geringere Menge von in Aether unlöslicher käsiger Materie.

Nach Boussingault*) beträgt der Wassergehalt einer richtig bereiteten, gut gewaschenen und getrockneten Kunst-

*) Polytechn. Notizblatt, 343.

butter 13—14 ‰, während er bei der gewöhnlichen Pariser Marktbutter bis zu 18 und selbst bis zu 24 ‰ steigt. Moser*) fand den Wassergehalt der Kunstbutter mit 6,4 ‰ und den der Wiener Marktbutter mit 14,9—20,1 ‰. Was die in Aether unlösliche käsigte Materie betrifft, so fand Boussingault in reiner Butter 3,13 ‰, während er aus Kunstbutter nur 1,2 ‰ erhalten konnte. Für den Schmelzpunkt der künstlichen Butter fand Moser 28 ° C., für den der echten Butter 33—36 ° C.; er glaubt auch in der Bestimmung des Schmelzpunktes ein Mittel gefunden zu haben, durch welches man im Stande wäre, die künstliche Butter von der echten, rasch und ohne besondere Umständlichkeiten zu unterscheiden.

Für die Unterscheidung der echten und künstlichen Butter ist demnach die Schmelzpunktsbestimmung ein gewiss nicht zu unterschätzendes Mittel; anders verhält es sich aber bei der Erkennung der Verfälschung echter Butter mit künstlicher. Für letztere ist bis jetzt kein sicheres und leicht auszuführendes Mittel gefunden worden. Wohl haben Arthur Angell und J. W. Gatehouse**) einige Anleitungen zur Untersuchung der Butter gegeben, allein sie sind theils zu umständlich, theils ungenügend. O. Kunstmann***) empfiehlt die zu untersuchende Butter in ein 3 Millim. breites Dochtstückchen einsaugen zu lassen, letzteres anzuzünden, nach 1—2 Minuten die Flammen auszulöschen und die dann aus den Dochten aufsteigenden Dämpfe auf ihren Geruch zu prüfen. Man erkenne es sofort, ob die Butter rein oder verfälscht sei, nur bei einer mit Schweinefett verfälschten Butter sei der Geruch des sich entwickelnden Dampfes weniger intensiv.

Dies sind, kurz zusammengedrängt, die wenigen Versuche, welche bis jetzt zur Erkennung der Verfälschung der Butter

*) Zeitschr. des allg. öst. Ap.-Ver. 1875. 118 aus Oest. Landwirth 7. 1875.

**) Chem. techn. Repertorium 1875. 188.

***) Pharm. Centralhalle No. 9.

bekannt gegeben worden sind. Wenn ich hiermit vielleicht längst Bekanntes wiederholte, so geschah es nur in der Absicht, jenen von meinen pharmaceutischen Collegen, welche den vom Leipziger pharmaceutischen Kreisverein in Aussicht gestellten Preis erringen wollen, ihre Arbeit in etwas zu erleichtern.

Was die beiliegende Tabelle betrifft, so glaube ich, bedarf dieselbe keiner weiteren Erklärung. Man ersieht daraus leicht, dass ein Ochse circa 83 Kil. Rohtalg liefert, woraus durch verschiedene Operationen gewonnen werden können:

Butter	circa 18	Kil.
Stearinsäure	„ 24	„
Oleinsäure	„ 23,5	„
Reines Glycerin	„ 2,5	„
Abfälle	„ 16,5	„

Wien Dec. 1876.

Untersuchung einiger Wasserproben.

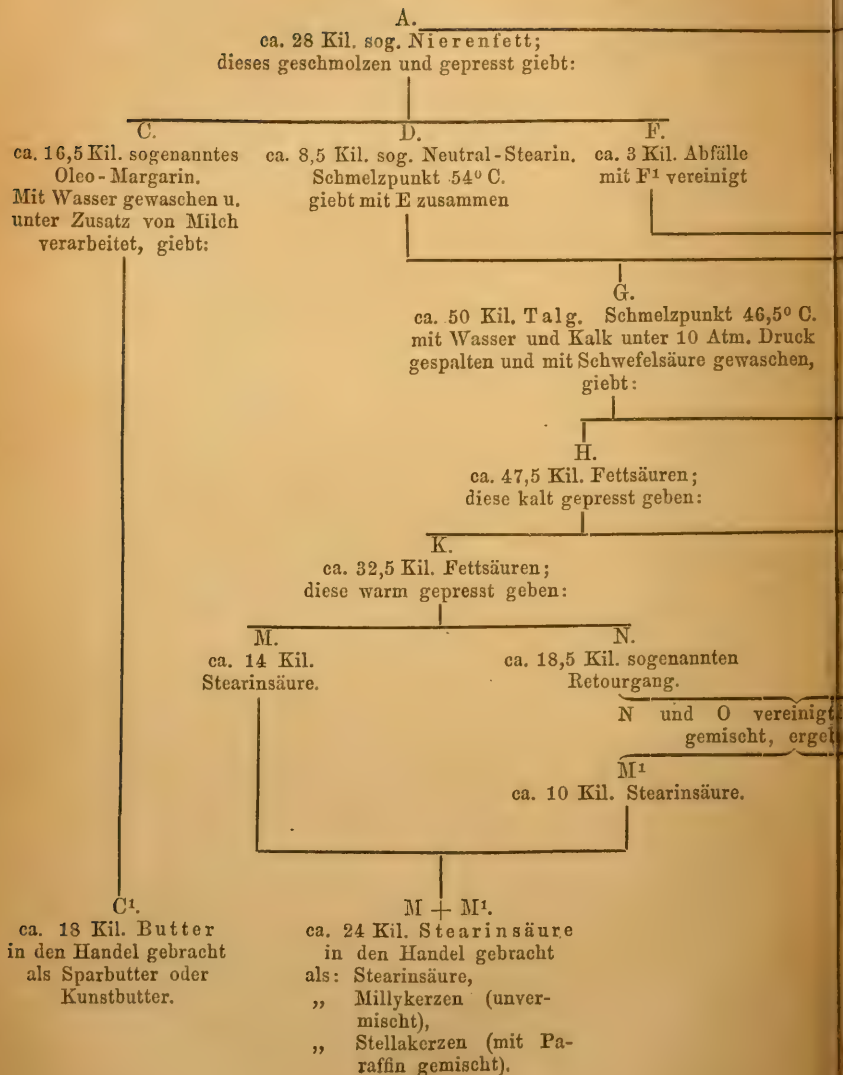
Von W. Rullmann, Apotheker in Fulda.

Im Laufe des Sommers wurde mir von hiesiger Bahnbehörde die Aufgabe zu Theil, das Wasser, welches hier zur Speisung der Maschinen benutzt wird, einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen und bei derselben besonders in Betracht zu ziehen, ob solches allenfalls Stoffe enthalte, die auf die Kessel schädlichen Einfluss ausüben.

Das betreffende Wasser nun wird durch eine Dampfmaschine von der hiesigen Pumpstation, die etwa eine halbe Stunde vom Bahnhofe entfernt liegt, durch eiserne Röhrenleitung bis zum Bestimmungsorte in ein Reservoir gepumpt und das Wasser selbst durch zwei Bäche geliefert, die sich grade vor der Pumpstation vereinigen. Der eine Bach, Waides genannt, fließt unter einem Theile der Stadt her und erhält durch in denselben mündende Kanäle reichliche Mengen von Abfallstoffen des thierischen Lebensprocesses zugeführt. Der andere

Ein Ochse liefern

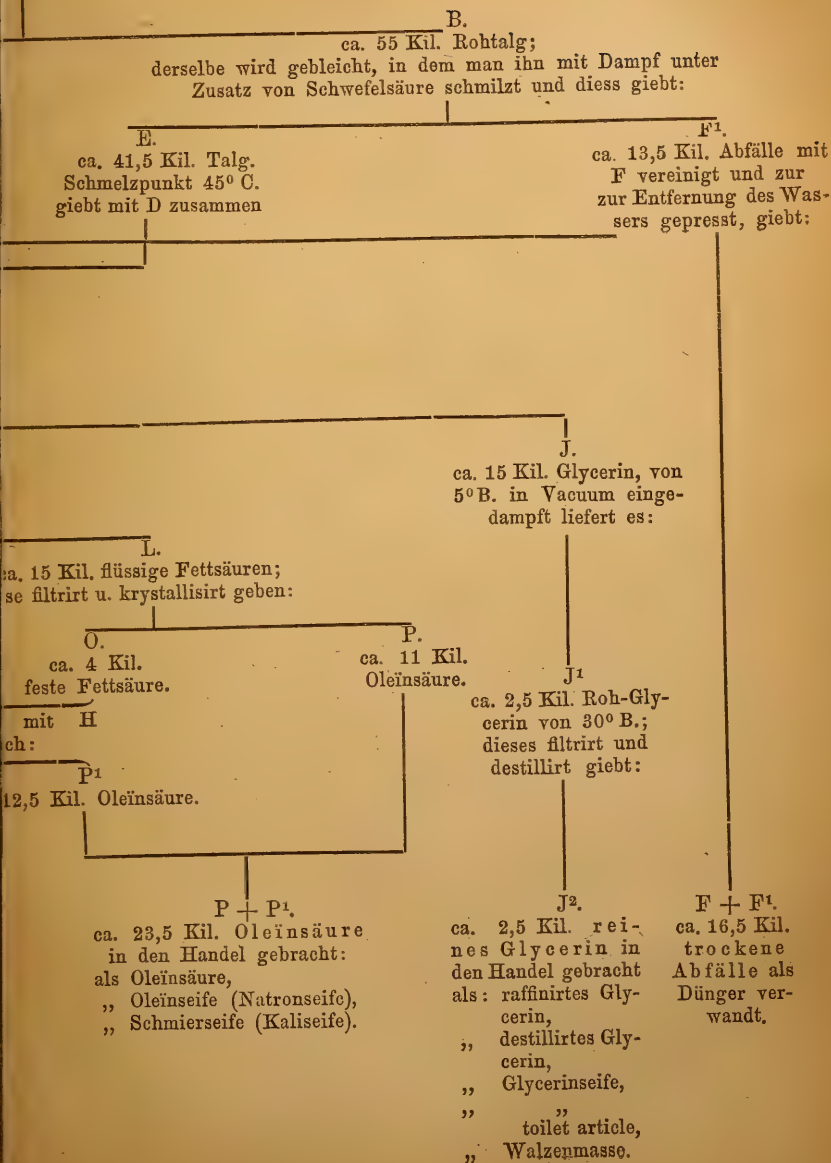
Durch vorsichtiges Trennen
erhalten



83 Kil. Rohtalg.

schigen und unreinen Stücke

n:



Bach, Kretzgraben, steht auf seinem Wege bis zur Station mit Gerbereien, Färbereien und ähnlichen industriellen Etablissements in Verbindung und erhält so die Abfallstoffe von diesen.

Das Wasser tritt dann, um es von den allergrößten Unreinigkeiten zu befreien, durch einen Querdamm, der aus Steinpackung besteht, in den ausserhalb des Pumpstationsgebäudes liegenden Brunnen und communicirt mit dem 2ten innerhalb befindlichen Brunnen.

Der Verbrauch an Wasser war bei in Betriebstellung der Pumpanlage derart, dass nur jeden 3ten Tag gepumpt werden musste, und gab mir die betreffende Behörde den Auftrag, das Wasser während des Ganges der Maschine und nach dreitägigem Stillstehen zu untersuchen, um zu sehen, ob und welche Differenzen im Gehalte des Wassers statthaben. Nachdem ich diesen Auftrag ausgeführt und die sub. Nro. 1 u. 2 auf der Tabelle angeführten schlechten Resultate erhalten hatte, untersuchte ich, um die Vorzüge eines reinen Flusswassers zu zeigen, die in nächster Nähe fliessende Fulda in gleicher Weise. Da ich aber ferner annahm, dass das Wasser der Pumpstation auf seinem Wege bis zum Bahnhofe einem mechanischen Selbst-Reinigungsprocesse unterliege, so entnahm ich dem Bahnhofsreservoir eine Probe, auf deren Differenz mit Nro. 1 u. 2 ich besonders aufmerksam mache.

Während Aufnahme der bis jetzt angeführten vier Untersuchungen hatte es gar nicht geregnet und war durch die allenthalben herrschende grosse Hitze und Trockenheit die Masse des Wassers sehr geschwunden und der Gehalt an festen Körpern hierdurch gestiegen.

Nachdem nun den 23ten August Regen eintrat und bis zum 29ten und darüber hinaus fortwährte, so entnahm ich nach 6tägigem Regen der Pumpstation wieder eine Probe und constatirte eine sehr grosse Verschiedenheit.

Die Untersuchungsmethoden betreffend, bediente ich mich zur Bestimmung der organischen Körper resp. des zur Oxydation derselben verbrauchten Sauerstoff's, der Kaliumpermanganatreaction in saurer Lösung und rechnete nach Wood —

1 verbrauchten Sauerstoff = 5 organ. Körper. Ich benutzte diese Gelegenheit, um genannte Methode zu empfehlen, da ich mich jetzt seit mehreren Jahren schon derselben bediene und sie sich mir bei einer grossen Anzahl von Analysen und Controlversuchen bestätigt hat; selbstverständlich müssen wegen der leichten Zersetzbarkeit die Titres immer aufs Neue gestellt werden. (Aufbewahren der Lösungen im Dunkeln.)

Ammoniak bestimmte ich nach Miller's Methode, die übrigen Resultate wurden auf bekannten Wegen erhalten.

Um zu sehen, welche Menge der festen Bestandtheile bei der in den Dampfkesseln herrschenden Temperatur von 11 Atmosphären (180°C) sich mit den Wasserdämpfen allenfalls verflüchtige, ermittelte ich die Menge der festen Bestandtheile bei 100°C und 180°C und sodann bei Glühhitze. Abdampfen, Trocknen und Glühen geschah selbstverständlich in Platinschaale.

Dass nach den mitgetheilten Resultaten mein Gutachten nicht günstig ausfallen konnte, ist wohl als berechtigt anzusehen, da das Wasser durch die Art und Menge seiner Bestandtheile, wenn auch nicht direct schädlich, so doch sicher ungünstig wirkt und leicht unangenehme Folgen und Zufälle hervorrufen kann. Ich durfte um so eher zur Verwerfung dieses Wassers rathen, als ja die in der nächsten Nähe fliessende Fulda reichliches und gutes Wasser stets liefert und leicht mit der Pumpstation in Verbindung zu setzen ist.

Ich glaubte, durch die gefundenen Zahlen, welche so grosse Differenzen zeigen, zur Veröffentlichung des Vorstehenden berechtigt zu sein und möchte Collegen, die sich mit Wasseruntersuchungen beschäftigen, bitten, im Interesse der Sache ihre Erfahrungen und Beobachtungen in diesem doch noch ziemlich neuen Theile der Wissenschaft gelegentlich zu veröffentlichen.

I. Brunnen der Pumpstation, d. 27. Juli Abends nach 3 tägigem Stillestehen geschöpft. Das Wasser war trübe, gelb-bräunlich, von üblem Geruch. Die mikroskopische Prüfung erwies Oscillarien, sowie Zellreste in Verwesung begriffener organischer Körper. Beim Eindampfen des Wassers

entstand ein dichter Schaum, aus welchem sich schmutzig gelbe Theile abschieden, bei stärkerem Erhitzen, resp. Glühen, entwickelte sich ein äusserst unangenehmer Geruch, wie beim Verbrennen von Haaren.

II. Wasser desselben Ursprunges vom 2. Aug. Abends 6 Uhr, nachdem von Morgens 8 Uhr gepumpt worden war. Das Wasser war trübe, farblos, aber übelriechend. Das Verhalten beim Eindampfen, wie bei I., ebenso mikroskopische Prüfung.

III. Wasser der Fulda, am 4ten Aug. gegenüber der Pumpstation entnommen; dasselbe war klar, farb- und geruchlos.

IV. Wasser der Pumpstation, am 9. Aug. am Bahnhofe beim Einströmen in das Reservoir entnommen; es war klar, fast geruchlos, verhielt sich aber beim Eindunsten wie bei I. u. II.

V. Desgl., am 29. Aug. der Pumpstation entnommen, nachdem den ganzen Tag gepumpt worden war. Während im Monat August grosse Hitze und Trockenheit herrschte, begann es am 23. zu regnen und wurde das Wasser nach 6tägigem Regen entnommen: es war trübe, aber fast geruchlos, beim Eindunsten verhielt es sich wie I. u. II. u. ergaben auch bei IV. u. V. sich gleiche mikroskopische Resultate.

100000 Th. Wasser ergaben:

Abdampfdruck- stand b. 100°C. b. 180°.	Glüh- rück- stand.	Organ. Sub- stanz.	Sal- peter- säure.	Chlor.	Schwe- fel- säure.	Kalk.	Härte.	Ammo- niak.
I. Brunnen der Pumpstation am 27. Juli.								
48,13	—	38,08	13,32	0	Spur	0	18,80	26,25 0,483
II. Desgl. am 2. Aug.								
62,20	—	46,80	19,52	0	1,21	0	17,0	30,75 0,476
III. Fuldawasser am 4. Aug.								
8,80	—	8,43	2,75	0	0	0	3,70	8,70 0
IV. Pumpstation am 9. Aug.								
56,40	33,60	24,24	15,10	0	Spur	0	19,85	32,50 0,476
V. Desgl. am 29. Aug.								
34,22	31,00	17,40	11,65	0	desgl.	0	5,05	14,00 0,432

Schilder und Standgefässe.

Von E. Ungewitter, Apotheker in Odenkirchen.

Die grosse Beweglichkeit in der pharm. Praxis, durch neue Bestimmungen über Signiren der Standgefässe, so wie durch Ab- und Zugang alter und neuer Mittel, machen eine Veränderung der Standgefässe viel häufiger nothwendig, als früher, so dass mancher College, der eben neu eingerichtet hat, schon nach einiger Zeit in Verlegenheit kommt, wie er den Zugang unterbringen soll, ohne der Symmetrie zu schaden; jüngeren Collegen dürften daher einige Anweisungen in dieser Beziehung nicht ganz unwillkommen sein. In den meisten Fällen sind eingebrannte Schilder vorzuziehen, besonders für Mittel, die voraussichtlich längere Zeit und unter demselben Namen im Gebrauch bleiben, — oder die, wie ätherische, spirituöse Flüssigkeiten und Säuren, die gewöhnlichen Schilder leicht zerstören. Für alle anderen Mittel wählt man aber besser eingebrannte Schilder ohne Schrift, oder sogen. Lackschilder, weil solche nach Belieben verändert werden können und ihre Anfertigung bei einiger Uebung gar keine Schwierigkeiten hat. Man hält sich reine Farbe vorrätzig aus Zinkweiss und Damarlack mit kleinem Zusatz von Ultramarin, nur soviel, dass die Farbe einen bläulichen Ton, etwa wie ein Emailleschild bekommt; ohne diesen Zusatz werden die Schilder später schmutzig gelb und zum Anfertigen der Schrift eine dickliche Mischung von ausgeglühtem Kienruss und gekochtem Leinöl. Beide Farben, die erstere von dicker Syrupsconsistenz füllt man in gut schliessende Gläser mit weiter Mündung*) und verdünnt sie beim Gebrauch, wenn nöthig, mit etwas rectific. Terpenthinöl. Man macht die Schilder am Besten in Form eines Ovals, ziemlich hoch, damit sie nicht beim jedesmaligen Anfassen der Ge-

*) Anmerkung. Gewiss empfehlenswerther ist die Verwendung der feingeriebenen fertigen Oelfarben in Tüben, wie sie ja jetzt in allen Farben von Dr. Fr. Schoenfeld u. Co. in Düsseldorf in den Handel gebracht sind.

fässe mit berührt werden und überstreicht jedes Schild 3 bis 4 mal; nach einigen Stunden ist es dann schon zum Vorschreiben fertig. Wer besser mit der Feder als mit dem Pinsel zurecht kommt, macht die Schilder aus Zinkweiss und Gummilösung und schreibt darauf mit schwarzer Tusche oder Zinnober und Gummilösung. Nach dem völligen Austrocknen überzieht man das Schild einige Male mit nicht zu dickem Damarlack oder noch besser hellem Copallack; den Gummischildern giebt man vorher eine Unterlage von Collodium. Solche Schilder sind haltbar, elegant und haben, wie gesagt, den grossen Vorthail, dass sie sich nach Belieben verändern lassen. Auch Porzellangefässe kann man recht gut selbst vorschreiben und zwar mit einer Mischung aus Kienruss, oder Zinnober, — nicht Mennige — und Wasserglas. Solche Schrift ist fast so dauerhaft, wie eingebrannte. Man bestellt also neben den ganz eingebrannten, noch eine Anzahl Porzellantöpfe, bei denen bloss der Rand eingebrannt ist, oder, wenn man bereits vorhandene Schilder verändern will, so überstreicht man sie mit weisser Lackfarbe und schreibt auf die entgegengesetzte Seite; Schilder und Lacküberzug fallen hier weg. Beim Bestellen von eingebrannten Porzellangefässen mit rother Schrift hat man darauf zu halten, dass zum Vorschreiben keine Mennige genommen wird, weil solche Schrift durch Chlordämpfe bleicht.

Bei dieser Gelegenheit sei noch Einiges über Standgefässe u. s. w. erwähnt. Für trockene Substanzen, die das Metall nicht angreifen, ist nichts besser wie gut schliessende Blechgefässe, da man in diesen Alles, was völlig trocken eingefüllt wird, jahrelang fast unverändert erhalten kann. Wählt man Blechkasten mit runder Oeffnung, so muss die Oeffnung etwas erhaben sein und können nach innen vorspringenden Rand haben, damit sich Alles leicht ausschütten lässt. Um auch hier leichter verändern zu können, trägt man die Schrift nicht frei auf, sondern macht ein Schild aus weissem, oder farbigem Lack. Repositorien für Schiebladen und diese selbst lässt man so einrichten, dass jeder Kasten in jede Oeffnung passt, was bei trockenem Holze und sorg-

fältiger Arbeit wohl möglich ist, obgleich Herr Prof. Mohr irgendwo das Gegentheil behauptet. Man kann dann nach Belieben verändern. Zweckmässiger ist es, den Repositorien Füllung zu geben, als wie die Schiebläden mit Decke zu versehen, ebenso sind feine Blecheinsätze besser, als Blechfüllung. Auch hier trägt man die Schrift nicht frei auf, sondern wählt Schilder am bestem Porzellan-, sonst Blech-, oder Papierschilder unter Glas; Knöpfe von Porzellan. Für Syrupe wählt man bei grösseren Geschäften gut schliessende Kannenform; bei kleinen, wie auch für Oele etc. Gläser mit Tropfensammlern und dicht aufliegenden Glaskapseln; Töpfe mit Einsatz haben Manches gegen sich. Als Standgefässe für den Keller können irdene Töpfe und Krüge mit übergreifendem Deckel, bei erstern mit Knopf zum Anfassen anderes theures Material ersetzen; auch hier wählt man Lack-schilder, mit erstem Ueberzug von Collodium; die tief liegende eingebrannte Schrift dieser Gefässe ist nicht zweckmässig, weil sie sich nicht verändern lässt.

Schliesslich noch einige Bemerkungen über Tischplatten und Fussbekleidung in den Apotheken. Für den Receptirtisch sind starke mit Oel getränkte Platten, aus Eichen oder Nussbaum, ohne jeglichen Ueberzug am besten, für Fensterbänke macht sich Marmorpapier unter trocknen Glasplatten sehr hübsch. Als Fussboden für die Apotheken und untere Wandbekleidung fürs Laboratorium sind Steinfliesen, die man jetzt überall hübsch dauerhaft und billig erhält, besser wie alles Andere. Sie sind reinlich, elegant, dauerhaft, nach dem Putzen gleich wieder trocken und im Sommer kühl; im Winter zwar etwas fusskalt, doch lässt sich dem leicht durch Matten etc. abhelfen.

Ueber den Senf und dessen Verfälschungen.

Von Arthur Hill Hassall. *)

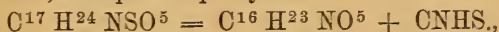
Das käufliche Senfmehl besteht, wenn ächt und rein, doch meistens aus einem Gemenge von schwarzem (braunem) und

*) Pharm. Journ. and Transact., Febr. 1874, p. 669.

weissem (gelben) in wechselnden Verhältnissen; nur hie und da ist es bloss schwarzer oder wesentlich weisser Senf.

Vollständige, zumal quantitative Analysen besitzen wir von beiden noch nicht, aber demungeachtet kennt man schon mehrere wichtige Bestandtheile dieser Saamen. Der schwarze Senf enthält viel fettes Oel, ferner Myronsäure = $C^{10}H^{19}NS^2O^{10}$ an Kali gebunden, Albumin, einen Bitterstoff, ein wenig Gummi und Zucker, eine eigenthümliche grüne Materie, Cellulose und Mineralkörper. Die Myronsäure verwandelt sich durch die Wirkung eines andern Bestandtheils, des Myrosins, unter dem Einflusse des Wassers in ein ätherisches Oel, Sulphocyan-Allyl: $C^4H^5NS = C^3H^5 + CNS$.

Der weisse Senf enthält ebenfalls viel fettes Oel, aber anstatt der Myronsäure, ein nicht flüchtiges, bitteres und scharfes Salz, Sinapin-Sulphocyanat:



ausserdem, wie der weisse, noch Myrosin, Gummi, Cellulose und Mineralkörper.

Auf der Gegenwart des flüchtigen Oeles und des bitteren Salzes beruht die Schärfe des Senfs, daher ergänzen sich in der käuflichen Waare die beiden Sorten einander. Von den beiden genannten Stoffen ist indessen das ätherische Oel der wichtigere, wesshalb der schwarze Senf einen höheren Handelswerth hat als der weisse. Uebrigens haben Henry und Garot auch im schwarzen Senfe einige Procente des scharfen Salzes angegeben, was ich bestätigen kann.

Der scharfe Stoff des weissen Senfs scheint ziemlich unbeständig zu sein; v. Babo giebt zwar an, er vertrage eine Temperatur von $130^{\circ}C$., ich finde jedoch, dass man seine weingeistige Lösung nicht über 32° abdampfen darf, denn wenn diese Operation bei einer höheren Wärme vorgenommen wird, so verliert der Stoff rasch seine Schärfe und schmeckt nunmehr karamelartig bitter.

Ueber die Menge des einen oder andern Bestandtheils im Senf gehen die Angaben mitunter weit auseinander. Nach Pereira enthält der schwarze Senf 28 Proc. fettes Oel; Watts dagegen erhielt nur 18 Proc., aber vom weissen Senf 36 Proc.

Die Ausbeute an flüchtigem Oel beträgt nach Boutron und Robiquet 0,20 Proc., nach Aschoff 0,55 Proc., nach Wittstock 0,50 Proc.; aber diese Zahlen stehen weit unter der Wirklichkeit, wenigstens habe ich über 1 Proc. erhalten. An fettem Oel fand ich beide Sorten ziemlich gleich. Die von mir ausgeführten Analysen lieferten überhaupt folgende Resultate in Procenten ausgedrückt:

Schwarzer Senf.

Wasser	4,845
Fettes Oel	35,701
Myronsäure	4,840
Myrosin und Albumin	29,536
Scharfes Salz	3,588
Cellulose	16,765
Asche	4,725
	<hr/>
	100,000.
Aetherisches Oel	1,271
Stickstoff	5,068
Schwefel	1,413.

Das mittelst Aether extrahirte fette Oel besitzt eine schöne hell-smaragdgrüne Farbe, welche von der Gegenwart einer eigenthümlichen grünen Materie herrührt. Diese Farbe ist so tief und auffällig, dass sie sogar dazu dienen kann, aus ihrer grössern oder geringeren Intensität auf die ungefähre Quantität von schwarzem Senf in gemischtem Mehle zu schliessen. Die kleine Menge Zucker des Senfs ist mit in dem scharfen Salze, und das Gummi mit in der Cellulose eingeschlossen.

Weisser Senf.

Wasser	5,360
Fettes Oel	35,768
Scharfes Salz	10,983
Myrosin und Albumin	27,484
Cellulose	16,295
Asche	4,110
	<hr/>
	100,000.

Stickstoff	5,285
Schwefel	1,224.

Das fette Oel in beiden Fällen mittelst Aether extrahirt, zeigte sich stets frei von Schärfe oder sonst bemerkenswerthem Geschmacke. Das ätherische Oel wurde bestimmt durch Destillation in eine starke Ammoniak-Solution, nachdem das Senfmehl vorher einige Stunden lang mit Wasser macerirt war. Das übergegangene Oel wurde von dem Ammoniak langsam angegriffen, es bedurfte mehrerer Stunden bis zur vollständigen Lösung, beim Verdunsten derselben hinterblieb

dann Allyl-Ammonium-Sulphocyanat = $\left. \begin{array}{l} \text{CS} \\ \text{C}^3\text{H}^5 \\ \text{H}^3 \end{array} \right\} \text{N}^2$, und aus

letzterm fand man die Quantität der Myronsäure durch Rechnung.

Den Stickstoff bestimmte man durch Glühen mit Natronkalk u. s. w., den Schwefel durch Oxydation mit einer Mischung von Salpeter und Soda.

Zur Bestimmung der scharfen Materie, sowie des Myrosins und Albumins verfuhr man in nachstehender Weise. Zuerst zog man von der Gesamtmenge des Schwefels und des Stickstoffs diejenigen Quantitäten ab, welche zur Bildung des gefundenen ätherischen Oeles erforderlich waren; hierauf setzte man den Rest des Schwefels nebst der nöthigen Menge Stickstoff in die scharfe Materie um; endlich berechnete man den Rest des Stickstoffs auf Myrosin, welches dieselbe Zusammensetzung hat, wie das Pflanzen-Albumin. Da aber das Myrosin circa 1 Proc. Schwefel enthält, so muss dieser von der scharfen Materie abgezogen werden, wodurch aus letzterer eine kleine Menge Stickstoff wieder disponibel wird, welche seinerseits in Myrosin umzurechnen ist.

Nachdem die Senfe vermittelt Aether von ihrem fetten Oele befreit worden waren, liess man kalten und kochenden Weingeist darauf einwirken. Vom schwarzen Senf betrug das weingeistige Extract 13,36 Proc., und vom weissen 12,11 Proc. In diesen beiden Extracten bestimmte man den Stickstoff und den Schwefel, und da, wie zu erwarten war, vom myronsauren

Kali sich in starkem Weingeist etwas gelöst hatte, so wurde beim schwarzen Senfe mehr Schwefel erhalten, als zur Verbindung mit der gefundenen Menge Stickstoff hinreichte, aber er lieferte durch Rechnung 3,82 Proc. scharfe Materie, während der weisse Senf nur 5,41 Proc. derselben ergab. Man sieht, dass in beiden Fällen die Quantität des erhaltenen Extracts viel grösser ist, als die der darin gefundenen scharfen Materie; diese Differenz rührt vielleicht theilweise von ein wenig Zucker, sowie von andern unbestimmten Materien her.

Bei der Schwefelbestimmung ist auf denjenigen Schwefel, welcher in der Form von Schwefelsäure schon in den Saamen existirt, keine Rücksicht genommen, weil derselbe nur äusserst wenig ausmacht. So lieferten 100 Theile schwarzer Senf nur 0,0883 Gran Schwefelsäure = 0,0353 Schwefel, und dieselbe Menge weisser Senf 0,0560 Schwefelsäure = 0,0224 Schwefel.

Sechs Proben von Senfmehl bestanden aus wechselnden Mengen schwarzen und weissen Senfs. Dass sie sämmtlich nur Senfsaamen und sonst nichts Fremdartiges enthielten, erwies sich aus den erhaltenen Mengen fetten Oels, Stickstoffes und Schwefels; und dass sie wechselnde Quantitäten der beiden Senfsorten enthielten — die bessern Qualitäten mehr schwarzen Senf —, ging aus den verschiedenen Mengen des gewonnenen ätherischen Oeles hervor.

Hierauf wurden auch einige Proben gemischter oder verfälschter Senfmehle verschiedener Qualität analysirt, und zwar ebenso wie die echten Proben, mit dem einzigen Unterschiede, dass dabei auf den Stickstoff des Weizenmehles Rücksicht genommen wurde.

Aus den angestellten Analysen folgt also, dass reiner schwarzer Senf ohngefähr 36 Proc. fettes Oel, wenigstens 1 Proc. flüchtiges Oel, 4 Proc. scharfe Materie, 1,5 Proc. Schwefel und 5 Proc. Stickstoff liefern muss; reiner weisser Senf: ebenso viel fettes Oel, über 10 Proc. scharfe Materie, fast ebenso viel Schwefel und Stickstoff; dass ferner die Zusammensetzung echter Senfmehle aus schwarzem und weissem bedeutend variirt, ihre relativen Mengen aber genau zu ermitteln sind; dass endlich in den verfälschten Proben die

Quantitäten von fettem und ätherischem Oele, von Stickstoff und Schwefel viel weniger betragen, und zwar je nach dem Grade der Fälschung, denn diese war stets mit Weizenmehl und Curcuma geschehen. So lieferte eine dieser gefälschten Waaren nur 18 Proc. fettes Oel, 0,1 Proc. ätherisches Oel, 3,31 Proc. Stickstoff, eine andere nur 0,81 Proc. Schwefel. Der Gehalt von Weizenmehl und Curcuma betrug 22,98 bis 38,82 Proc., d. i. $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ der Waare.

Der Zusatz von Curcuma zum Senfmehl geschieht, wie behauptet wird, deshalb, um die Fälschung mit Weizenmehl zu maskiren. Dass man dabei zur Curcuma und nicht zu einem andern vegetabilischen Pulver gegriffen, erklärt sich wohl dadurch, dass jene auch zugleich einen scharfen beissenden Geschmack besitzt.

B. Monatsbericht.

Berthelot, Ueber die atomistische Theorie.

An eine längere Abhandlung über die auf der atomistischen Grundlage erwachsenen Anschauungen der hervorragendsten Vertreter der modernen Chemie, wie Gerhardt, Cannizzaro, Williamson, Wurtz, Kékulé, Hofmann und Frankland, knüpft Berthelot folgende beherzigenswerthe Betrachtungen, nachdem er constatirt hat, dass gerade die Gesetze, auf welche sich die neueste chemische Theorie gründet, unabhängig von der Atomtheorie gefunden wurden.

„Der Hauptvorwurf, welchen man der Atomtheorie, sowie allen ähnlichen Anschauungen machen kann, besteht darin, dass sie dazu führen, mit numerischen Verhältnissen der Elemente, anstatt mit den Körpern selbst zu operiren, indem sie alle Reactionen auf eine typische Einheit beziehen, die nothwendig imaginär ist. Kurz, sie nehmen den Phänomenen den Charakter der Wirklichkeit und setzen an die Stelle der wahren Erklärung eine Reihe symbolischer Erwägungen, in denen sich der Geist gefällt, weil er sich leichter darin einübt, als in Wirklichkeiten. Nach ihren Präntionen, wie nach ihren Folgen zeigen solche Theorien eine gewisse Analogie

mit den syllogistischen Constructionen des Mittelalters, welche dazu bestimmt waren, alle Fragen und Probleme in einer gewissen Anzahl zum Voraus bestimmter Categorien unterzubringen, aus denen ihre rationelle Lösung mit zwingender Nothwendigkeit hervorging.

Die Symbole der Chemie kommen durch die verführerische Leichtigkeit ihrer algebraischen Behandlung der Neigung des menschlichen Geistes sehr entgegen, der immer theilweise indeterminirten directen Auffassung der Dinge die scheinbar einfachere und vollständigere Betrachtung ihrer symbolischen Zeichen zu substituiren. Nur ein eigenthümliches Verkennen der Philosophie der experimentellen Naturwissenschaften vermöchte jedoch solchen Mechanismen eine fundamentale Tragweite beizulegen. In der That liegt beim Studium der Wissenschaften Alles in der Entdeckung neuer allgemeiner Thatsachen und der diese untereinander verknüpfenden Gesetze. Wenig ist an der Sprache gelegen, worin jene ausgedrückt werden und welche oft die Entdecker selbst zu Illusionen geführt hat. Die Sprache ist mehr eine Sache der Erklärung als der Erfindung: die Zeichen erhalten nur Werth durch die Thatsachen, deren Bild sie sind. Die logischen Consequenzen einer Idee ändern sich aber keineswegs mit deren Uebertragung in irgend welche Sprache. Es ist daher auch leichter, als man glauben möchte, nachträglich und mit Hülfe des angedeuteten Verfahrens eine angeblich rationelle Theorie zu construiren, nach der sich mit neuen Zeichen eine ganze Reihe von Thatsachen gruppiren lässt, deren gemeinschaftliches verknüpfendes Band schon durch frühere Versuche erkannt und präcisirt wurde. Allein diese neue Construction bildet dann nicht etwa für sich eine neue Entdeckung, so wenig als die Uebersetzung eines litterarischen Meisterwerks seiner Erfindung und ersten Production gleichkommt. Man hat zu oft in unserer Wissenschaft mit dem Namen neuer Systeme und neuer Theorien bezeichnet, was nur individuelle und oft unwichtige Abänderungen der atomistischen oder Aequivalentformeln waren, welche die nemlichen Thatsachen, die gleichen Analogien, dieselben Verallgemeinerungen ausdrücken sollten, welche unter kaum abweichenden und von Jedermann angenommenen Formen längst symbolisch dargestellt waren.

So muss man denn gestehen, dass dieses fortwährende Wechseln der Zeichen für die wahren Fortschritte auf dem Gebiete der organischen Chemie mehr Schaden als Nutzen gebracht hat. Die Bänder, welche die betreffenden Vorstel-

lungen mit dem allgemeinsten Gesetzen der anorganischen Chemie verknüpfen, werden dadurch gelockert, die regelmässige Verbindung der Ideen und die fortschreitende Verkettung der Entdeckungen erschwert und endlich der Chemie ihr wahrer Charakter geraubt.“

So spricht Berthelot, einer der bedeutendsten Chemiker der Jetztzeit, welcher in der neuen organischen Chemie sehr gut Bescheid, aber eben darum auch die Spreu der tollen Sucht nach neuen Schreibweisen vom Weizen der experimentellen Errungenschaften zu unterscheiden weiss. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXII. pag. 401.*)
Dr. G. V.

Licht gewogen.

Crook's Radiometer ist wohl allen Lesern bekannt, sei es durch Beschreibung, oder durch eigene Anschauung der scheinbar mit der zunehmenden Belichtung, in Wirklichkeit aber mit der zunehmenden Wärmebestrahlung in stets schnellerem Tempo sich drehenden Flügel von auf einer Seite geschwärztem Platinblech, welche man in einer luftleer gemachten Glasglocke aufgehängt hat. Crookes hat die Grösse des mechanischen Aequivalents dieser Wärmestrahlen berechnet und dasselbe gleich 3,000,000,000 Tonnen für die ganze Erde berechnet, wozu allerdings der einfache Apparat nicht hinreichte, sondern eine Complication desselben durch eine besondere Torsionsvorrichtung nöthig wurde. (*The Chicago Pharmacist. Vol. IX. No. 4. pag. 121.*) Dr. G. V.

Das Crooke'sche Radiometer.

R. Böttger stellte eine Reihe von Versuchen an mit einem von Dr. Geissler — Bonn angefertigten Radiometer. An den Enden des aus 4 Armen bestehenden Flügelrades sind Scheibchen aus geglühtem Glimmer befestigt, die auf der einen Seite geschwärzt, auf der anderen blank gelassen sind. Setzt man das kleine Instrument dem directen Vollmondlichte oder dem Lichte von durch brennenden Magnesiumdraht zum Leuchten gebrachten, stark phosphorescirenden Geissler'schen Röhren aus, so tritt nicht die geringste Bewegung des Flügelrades ein. Als zwischen den Apparat und eine 24 Centimeter davon entfernt aufgestellte hellleuchtende Gasflamme in gleicher Höhe eine 5 Millimeter dicke, klare,

in das Centrum eines Pappschirmes befestigte Alaunplatte gebracht wurde, konnte nur eine ganz schwache Drehung des Flügelrades, in Folge der sich nicht völlig atherman erweisenden Alaunplatte, wahrgenommen werden. Schaltete man statt der Alaunplatte zwar mit vollkommen parallelen Wänden versehene, mit destillirtem Wasser gefüllte, dicht hintereinander aufgestellte 3 Centimeter weite Glasgefäße ein, durch welche das Licht der Gasflamme ungeschwächt hindurchging, so wurde nicht die geringste Bewegung des Flügelrades beobachtet. Man ist also berechtigt anzunehmen, dass nicht sowohl das Licht, sondern einzig und allein die strahlende Wärme das kleine Flügelrad in dem luftverdünnten, einen Inductionsfunken nicht durchlassenden Raume in Bewegung setzt.

Bringt man das Radiometer in einem Zimmer, dessen Temperatur circa 15° ist, in die Nähe einer hellleuchtenden Gasflamme, so dreht sich das Flügelrad in der luftverdünnten Glaskugel von der Rechten zur Linken, d. h. die blanken, nicht geschwärzten Seiten der Glimmerblättchen voraus. Bringt man hierauf, während sich das Flügelrad noch dreht, das kleine, mit einem Bleifusse beschwerte Instrument in einen mit 45° warmen Wasser gefüllten Glascylinder, so verlangsamt sich die Bewegung, geht bald in die entgegengesetzte Richtung über und kommt in kurzer Zeit, bis nemlich das Radiometer dieselbe Temperatur angenommen hat, wie das umgebende Wasser, völlig zur Ruhe.

Interessant würde es, nach R. Böttger, sein, mit einem Instrumente Versuche anzustellen, in welchem nicht bloss eine Seite der aus Glimmer oder Aluminium bestehenden Flügel geschwärzt, sondern beide Seiten entweder geschwärzt oder beide Seiten blank gelassen worden. Verfasser nimmt an, dass das Flügelrad eines solchen Instruments bei Einwirkung strahlender Wärme völlig unbeweglich bleiben würde. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 798.*) C. J.

Die niedere Temperatur einer Flamme

zu beweisen, eignet sich nach Merrick folgender Vorlesungsversuch:

Ein Stückchen Phosphor wird in einer langhalsigen Flasche, auf welcher eine lange Röhre angebracht ist, mit seinem 5fachen Gewichte Kalk erhitzt. Das entweichende PH^3 , welches wahrscheinlich noch andere Phosphorverbindungen enthält, brennt mit einer blassgrünen Flamme und ein

gewöhnliches Schwefelholz kann längere Zeit in dieselbe gehalten werden, ohne dass es sich entzündet. (*The american Chemist. No. 66. December 1875. p. 201.*) Bl.

Specifische Wärme der Metalllegirungen.

Das, was man gewöhnlich unter dem Namen specifische Wärme begreift, setzt sich in Wirklichkeit aus zwei verschiedenen Factoren zusammen, nemlich aus der eigentlichen Wärmecapacität, d. h. derjenigen Wärmemenge, welche anzeigt, um wieviel die lebendige Kraft der Molecularbewegungen sich vergrössert, und dann aus einer für das Thermometer verschwindenden Wärmemenge, welche zur Ueberwindung innerer Widerstände, zur Disgregation verbraucht wird. Diesen Unterschied hat W. Spring streng im Auge behalten bei seinen Untersuchungen über die Ausdehnung und specifische Wärme leicht schmelzbarer Metallmischungen, sowie über die Beziehungen zu dem Gesetz der Wärmecapacität einfacher und zusammengesetzter Atome. Zu den Versuchen wurden unter anderen auch das Rose'sche Metallgemisch und die Legirung von Darcet benutzt, erstere der Formel $\text{Bi}^7\text{Sn}^6\text{Pb}^4$, letztere der Formel $\text{Bi}^{13}\text{Sn}^{10}\text{Pb}^8$ entsprechend zusammengesetzt.

Dabei zeigte sich nun, dass die Schwankungen der specifischen Wärme den Volumveränderungen unabhängig von der Temperatur folgen. Das Rose'sche Metallgemisch nimmt bei 38° einen grösseren Raum ein, als bei 29° und dem entsprechend ist auch die specifische Wärme bei 38° grösser, wie bei 29° . Dagegen ist bei 68° das Volumen kleiner, als bei 38° , obgleich die Temperatur gestiegen ist, und hier sehen wir denn auch die specifische Wärme geringer wie bei 38° , also im Einklang mit der Volumabnahme und im Widerspruch mit der Temperaturzunahme. Das Volumen der Legirung von Darcet ist kleiner bei 41° , als bei irgend einer anderen Temperatur und dem entsprechend auch die specifische Wärme an diesem Punkte am Geringsten. Aehnliches gilt für die anderen Legirungen. Im geschmolzenen Zustande repräsentiren sie ein grösseres Volumen, begleitet von einer grösseren spec. Wärme. Es ist damit nicht gesagt, dass die Volumvergrösserung einen directen Maassstab abgebe für die Erhöhung der specifischen Wärme, sondern nur damit ausgesprochen, dass die Veränderungen der specifischen Wärme der Körper Hand in Hand gehen mit Volumveränderungen derselben. Durch ein vergleichendes Studium der Zunahme der specifischen Wärme

und des Volumens der Körper werden sich sichere und interessante Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage gewinnen lassen, ob die lebendige Kraft der Molecüle eine einfache oder zusammengesetzte Function der zwischen zwei Molecülen liegenden Entfernung und ob sie von der Natur der Elemente des betreffenden Körpers abhängig ist, mit anderen Worten, ob sie mit der chemischen Verwandtschaft etwas gemein hat oder ihr gänzlich fremd ist. (*Annales de Chimie et de Physique. 5. Série. Tom. VII. pag. 178.*) Dr. G. V.

Ueber eine Ozonwirkung.

Eine ganz auffallende Beobachtung über das Verhalten thierischer Substanzen in einer ozonhaltigen Luft veröffentlicht A. Boillot. Er brachte gleiche Mengen frischen Fleisches in zwei wohlverschlossene Gläser, von denen das eine Luft oder Sauerstoff, das andere die gleichen Gase nebst 5 Millig. Ozon auf den Liter Gas enthielt. Nach wenigen Tagen war das Fleisch in der gewöhnlichen Luft oder in Sauerstoff in voller Fäulniss, dagegen nach 10 Tagen noch vollkommen unverändert in dem ozonhaltigen Gase. War dagegen der Stöpsel der Flasche mit dem ozonhaltigen Gase auch nur für einen Moment gelüftet worden, so trat auch hier die Fäulniss alsbald ein. Gleiches Verhalten wie Fleisch zeigte unter analogen Umständen die Milch.

Sollte wohl bei diesen Versuchen das Ozon in erster Reihe die Gährungs- und Fäulnisspitze oxydirt, zerstört, unwirksam gemacht und auf diese Art indirect conservirend gewirkt haben? (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXIII. pag. 271.*) Dr. G. V.

Abkühlung der Luft durch Flüssigkeiten.

Wenn Luft mit einer Flüssigkeit von niederer Temperatur in Berührung kommt, so findet der Temperatúrausgleich mit überraschender Geschwindigkeit statt. Mignon und Bonart liessen Luft von $+ 8^{\circ}$ mit einer Geschwindigkeit von 12 Liter per Minute durch eine Flasche streichen, welche eine auf $- 7^{\circ}$ abgekühlte Chlorcalciumlösung enthielt, und erzielten dadurch eine Abkühlung der Luft auf $- 4^{\circ}$, also um 12° in einer Minute. Sie benutzten diese Erfahrung im Grossen, um die weiten Räume einer Stearinkerzengiesserei

in Amsterdam während der heissen Jahreszeit auf einer Temperatur von $+ 12^{\circ}$ zu erhalten, obgleich täglich 15000 Kg. des auf 60° erwärmten Oeles zur Krystallisation dahin gebracht wurden, indem sie mit Hilfe eines per Stunde 60000 negative Calorien erzeugenden Salmiakgeistrefrigerators eine Chlorcalciumlösung stark abkühlten und mit ihr die Luft des Fabrikraums durch geeignete Ventilatoren in lebhaften Contact brachten. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXIII. pag. 272.*)
Dr. G. V.

Fehlerquellen beim Aräometergebrauch.

Die Oberflächenspannung bei Flüssigkeiten mit ihrem mannigfachen Einfluss auf Tropfengrösse, Adhäsions- und Capillaritätserscheinungen spielt auch eine erhebliche Rolle bei den Aräometerablesungen. Taucht man das Aräometer ins Wasser, so steigt letzteres sofort etwas an dem Instrument in die Höhe und bildet einen Meniscus. Ebendadurch wird aber das Instrument etwas heruntergezogen, also zu tief eintauchen, die Flüssigkeit folglich specifisch leichter erscheinen, als sie in Wirklichkeit ist. Man kann nun zwar diesen Fehler scheinbar dadurch unschädlich machen, dass man die ganze Scala um eine gleiche Grösse in entgegengesetzter Richtung verschiebt. Diese Correction gilt aber nur für die gleiche Flüssigkeit, da bei einer anderen eben auch die Tension an der Oberfläche und damit der Einfluss des an der Spindel sich erhebenden Meniscus ein anderer sein muss. Wie sehr dem so ist, davon kann man sich sehr leicht überzeugen, wenn man auf die Oberfläche von reinem Wasser, worin das zur vollständigen Ruhe gekommene Instrument schwimmt, auch nur die allergeringste, dem Auge gar nicht einmal wahrnehmbare Spur Alkohol, Benzin, Petroleum, Fett oder Seifenwasser bringt. Sofort erhebt sich das Aräometer etwas aus der Flüssigkeit, als ob es einen Stoss von unten erhalten hätte, und zeigt dann natürlich einen anderen Grad an. Um so entstehende Irrthümer auf ein möglichst kleines Maass zu reduciren, soll man nach Coulier ziemlich grosse Aräometer anwenden, die Oberfläche der zu bestimmenden Flüssigkeit möglichst von Staub und anderen Unreinigkeiten befreien, weite Cylinder benutzen, diese so füllen, dass das Niveau der Flüssigkeit im Moment der Beobachtung horizontal mit dem oberen Cylinderrand stehe, und endlich entweder auf der Höhe des Meniscus oder in der horizontalen Verlängerung

des äusseren Niveaus ablesen, je nachdem der Verfertiger das Aräometer für die eine oder andere Art der Ablesung graduirt hat, was man in Ermangelung einer besonderen Angabe selbst durch den einfachen Versuch mit Wasser finden kann. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXIII. pag. 175.*)

Dr. G. V.

Leitungswiderstand bei galvanischen Strömen.

Edlund ist ein Anhänger der schon 1866 von Bertin in der *Revue des cours scientifiques* vertretenen Ansicht, dass die Theorie der electricischen Erscheinungen auf der Annahme eines einzigen electricischen Fluidums aufgebaut werden müsse und dass dieses Fluidum identisch mit dem sogenannten Licht-äther sei. Neuerdings hat nun Edlund wieder eine Abhandlung über eine Reihe mit grosser Umsicht angestellter Versuche veröffentlicht, Versuche, deren Resultate mit den auf Grund seiner Theorie vorausberechneten zusammentrafen, somit als Beweis der Richtigkeit der letzteren dienen können. So haben, um aus der umfänglichen Arbeit nur Eines hervorzuheben, zwei von einander unabhängige Methoden der Beobachtung zu dem von der Theorie vorausverkündeten Resultate geführt, dass der Widerstand, welchen der galvanische Strom erfährt, sich vermindert, wenn der Leiter selbst sich in der gleichen Richtung bewegt, wie der galvanische Strom, dass dagegen der Leitungswiderstand wächst, wenn Leiter und Strom sich in entgegengesetzter Richtung bewegen. Als solcher in Bewegung befindlicher Leiter war das Wasser in dem Röhrenstrang der Stockholmer Wasserleitung benutzt worden. (*Annales de Chimie et de Physique. 5. Série. Tom. VII. pag. 342 u. 351.*)

Dr. G. V.

Thermische Wirkungen des Magnetismus.

A. Cazin hat in der durch die Ueberschrift angedeuteten Richtung langwierige und gründliche Untersuchungen ausgeführt und dieselben veröffentlicht. Er beschreibt drei verschiedene Methoden, um die Wärmemengen zu messen, welche in dem Kern eines geradlinigen Electromagneten durch das Verschwinden des Magnetismus auftreten. Dabei befindet sich auch die genaue Angabe eines Verfahrens, um die Intermissionen des Stroms so zu regeln, dass die Menge des bei jeder Schliessung der Kette entstehenden Magnetismus das

Maximum des durch den angewendeten Strom überhaupt erreichbaren darstellt. Eine besondere Schwierigkeit bei diesen Untersuchungen besteht darin, dass in der inducirenden Wirkung des Kernes auf die Windungen der Spule und der letzteren auf sich selbst thermische Momente liegen, welche nicht vernachlässigt werden dürfen, sondern in Rechnung gebracht werden müssen. Doch wurde mit voller Sicherheit das folgende Fundamentalgesetz ermittelt: „Das Verschwinden des Magnetismus in dem Kern eines geradlinigen bipolaren Electromagneten ist von der Entstehung einer Wärmemenge begleitet, welche dem Quadrat der Stärke des Magnetismus, den der Kern des Electromagnets während des Geschlossenseins der Kette annimmt, direct proportional ist.“ Endlich wird noch für das „magnetische Wärmeäquivalent“ ein approximativer Werth aufgestellt.

Also wieder ein neues Glied in der Beweiskette für die Einheit aller Kräfte! (*Annales de Chimie et de Physique*. 5. Série. Tom. VI. pag. 493. Dec. 1875.). Dr. G. V.

Entstehung der Spectra durch die Oxyhydrogenflamme.

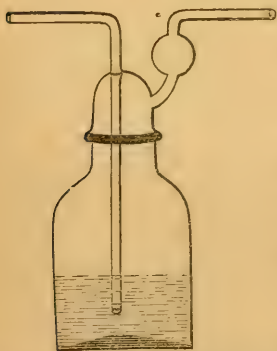
Nach Tasker H. Marvin können helle Linien im Spectrum mittelst der Oxyhydrogenflamme erzeugt werden, ohne dass diese von einem continuirlichen Spectrum begleitet sind. Verf. untersuchte das Spectrum des Calciums, welches leicht wahrgenommen wird, wenn der Collimator eines zusammengesetzten Spectroscops so gestellt ist, dass er seitwärts auf die weisssglühende Kalkspitze einwirke. Calciumstreifen und Natriumlinie treten doppelt, scharf und hell trotz der Helligkeit des continuirlichen Spectrums auf. Waren die Verhältnisse von O und H so, dass letzteres nicht im Ueberschuss vorhanden war, so verschwanden die hellen Calcium- und Natriumlinien und das continuirliche Spectrum blieb allein. Hiernach dient der überschüss. H bei der hohen Temperatur der Flamme, das Calciumoxyd zu reduciren; und eine Atmosphäre gasförmigen Calciummetalls hüllte theilweise den Cylinder ein, wodurch das doppelte Spectrum entstand.

Um das continuirliche Spectrum gänzlich zu entfernen, damit das andere heller, schärfer und beständiger zurückbleibe, nahm Verf. das Licht von einem Punkte über oder ganz aus-

wärts der weissglühenden Kalkspitze. Künstliche Cylinder, mitten durchbohrt, dessen Oeffnung $\frac{1}{4}$ " im Durchmesser hatten, dienten zu diesen Versuchen. Andere Metalloxyde wurden auf dieselbe Weise reducirt, Metall verflüchtigt und ein viel helleres und beständigeres Spectrum erhalten als es sonst der Fall war. Leicht schmelzbare Oxyde, wie das des Kupfers, müssen zuvor mit einer leicht strahlenbrechenden Substanz wie Kalk oder Thonerde verbunden werden, um eine Schmelzung zu verhüten. (*The american Chemist. No. 64. October 1875. p. 121.*)

Bl.

Neue Waschflasche.



Beistehende sehr practische Waschflasche empfiehlt Dr. Drechsel. Die Röhren für Zu- und Ableitung des Gases sind mit einer Art Kappe, die luftdicht in den Hals der Flasche eingeschliffen ist, zu einem Stück verschmolzen. Der Apparat ist leicht zu füllen, zu reinigen, zu handhaben und auch da zu verwenden, wo den Kautschuk angreifende Gase oder Dämpfe entwickelt werden. Die Firma Greiner und Friedrichs in Stützerbach in Thüringen liefert dieselben zu einem mässigen Preise. (*Journ. f. pract. Chem. Bd. 13. S. 479.*)

C. J.

Untersuchungen über die Constitution der gelösten Salze und Säuren.

Auf dem Wege der von ihm in so hohem Grade ausgebildeten thermischen Methode gelangte Berthelot zu neuen Beobachtungen hinsichtlich der relativen Stärke von Säuren und Basen. Er deducirt dieselbe nemlich aus dem verschiedenen Grad von Zersetzung, die ihre Salze durch kleinere und dann immer vergrößerte Wassermengen erleiden und benutzt als Maassstab für die stattgefundene Zersetzung die beim Wasserzusatz stattfindende Abnahme oder Zunahme der Temperatur. Starke Basen und ebensolche Säuren, je für

sich im Aequivalentverhältniss in Wasser gelöst, geben beim Vermischen der Lösungen eine constante Wärmemenge ab ohne Rücksicht auf die Menge des verwendeten Wassers oder den etwaigen Zusatz von überschüssiger Basis. Also, sagt Berthelot, bilden sie stets ein neutrales, durch Wasser unzersetzbares Salz. Hierher gehören die Verbindung der Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure mit den fixen Alkalien.

Dagegen werden die Verbindungen der schwachen Säuren mit starken Basen durch steigende Wassermengen in progressiver Weise zersetzt. Diese Zersetzung steht im umgekehrten Verhältniss zu einem etwaigen Ueberschusse von Säure oder Basis über das neutrale Salz hinaus. Der Gang dieser Zersetzung ist verschieden, bald ganz allmählig bis ins Unendliche oder bis zu einer gewissen Gränze steigend, z. B. bei den Boraten, Carbonaten, Cyanüren, Sulfüren, Phenylaten, Acetaten, Butyraten und Valerianaten der Alkalien, bald aber ist die mögliche Zersetzung schon nach den ersten Wasserzusätzen vollendet, so bei den Alkoholaten der Alkalien.

Stärker noch ist die stattfindende Zersetzung, wenn die Basis schwach, und noch bedeutender, wenn diese schwache Basis noch obendrein mit einer schwachen Säure verbunden ist, wesshalb denn auch kohlen-saures und phenyl-saures Ammoniak durch grössere Wassermengen eine weitergehende Zersetzung erleiden, als die Verbindungen der genannten Säuren mit fixen Alkalien.

Auch über die Ursache der ungleichen Wirkung des Wassers auf Salze starker und schwacher Säuren glaubt Berthelot Auskunft geben zu können. Nach ihm könnte möglicherweise die Stabilität der Alkalisalze der starken Säuren von folgendem Umstande abhängen: die Bildung fest definirter Hydrate, wie sie aus der Vereinigung der betreffenden Säure und Basis des Salzes für sich mit Wasser entstehen könnten, würde eine geringere Wärmemenge frei machen, als die Bildung des neutralen Salzes selbst. Umgekehrt ist die Zersetzung der Alkalisalze schwacher Säuren durch das Wasser eine Folge des Ueberwiegens der Summe der thermischen Effecte bei der Hydratbildung von Säure und Basis über die bei der Salzbildung auftretende Wärmeentwicklung. Wenn die Zersetzung unvollständig bleibt, so rührt das vielleicht daher, dass die Hydrate eine theilweise Dissociation erleiden und sich überhaupt nicht mehr davon bilden kann, in der gegebenen Lösung und bei den gegebenen äusseren Verhältnissen. Wenn die Richtigkeit dieser Erklärung bewiesen

werden könnte, so wäre damit die ganze Statik der Salzlösungen auf das dritte Princip der Thermochemie, nemlich auf dasjenige der Maximalarbeit zurückgeführt. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXIII. pag. 5. Janv. 1876.*)

Dr. G. V.

Löslichkeit einiger Salze.

Bei gewöhnlicher Temperatur lösen sich in 29,232 g. Wasser:

Jodkalium	30,450 g.
Bromammonium	18,270 „
Bromkalium	14,616 „
Doppeltkohlensaures Kali	7,308 „
Kalisalpeter	6,090 „
Borsaures Natron	2,436 „
Chlorkalium	1,827 „
Quecksilbersublimat	1,522 „

Bei Ueberschreiten dieser Grenzen kann eine klare Lösung nicht erwartet werden; man darf nicht vergessen, dass die Menge der Lösung grösser ist als die Menge des Lösungsmittels. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 277.*)

R.

Wasserstoffentwicklung durch Zink und Kupfervitriol.

Bei der Darstellung einer grösseren Quantität fein vertheilten Kupfers beobachtete Lothar Meyer eine stürmische Entwicklung von reinem Wasserstoff aus der sich stark erhitzenden Mischung von Kupfervitriolkrystallen, Zink und Wasser. Diese Entwicklung war schon früher von Th. Leykauf beobachtet worden. Ein Gemisch von 100 g. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, 100 g. Zn und 200 g. H_2O , das L. Meyer im August 1875 bereitete, entwickelte bis zum März 1876, wo der Versuch unterbrochen wurde, fortdauernd geringe Mengen von Wasserstoff. Die entstehende Lösung enthält nur Zinksulfat. Der pulverförmige Niederschlag ist ein Gemenge von rothem Kupfer (45 % des Pulvers etwa) und basischem Zinksulfat. Letzteres bildet sich auch aus Zink und Zinkvitriol ohne Gegenwart von Kupfer. Der Vorgang ist ähnlich dem in den Meidinger'schen Elementen, in denen

sich bekanntlich auf dem Zink unlösliches, basisches Zinksulfat absetzt, weil nicht die ganze, mit dem abgeschiedenen Kupfer verbunden gewesene Schwefelsäuremenge zum Zink gelangt, sondern ein Theil derselben in der Kupferlösung zurückbleibt. Ebenso scheint sich in oben besprochener Beobachtung das basische Zinksulfat gebildet zu haben, während sich am Kupfer, nachdem aller Kupfervitriol zersetzt worden, Wasserstoff statt des Kupfers abschied. (*Ber. d. d. chem. Ges. IX, 512.*) C. J.

Krystallisationen aus meteorischem Wasser.

Tissandier hat Tropfen von Regen- und Schneewasser unter dem Mikroskop verdunsten lassen und dabei eigenthümliche, bald federartige, bald kreuz- und schwertförmige Krystalle von salpetersaurem Ammoniak in reichlicher Menge erhalten. Es gelang ihm nie, ähnliche Formen aus einer ad hoc bereiteten Lösung des salpetersauren Ammoniaks zu erhalten, und glaubt er daher jene interessanten Bildungen dem Einfluss der constatirten gleichzeitigen Anwesenheit organischer Körper zuschreiben zu müssen. Für diese Annahme spricht auch der Umstand, dass die ersten Mengen eines atmosphärischen Niederschlags die erwähnten charakteristischen Formen am besten und reichlichsten zeigen. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXIII. Pap. 251.*) Dr. G. V.

Chemische Massenwirkung des Wassers.

Nach Ed. Ostwald muss eine Reaction, welche die chemische Massenwirkung zum ungetrübten Ausdruck bringen soll, folgenden Bedingungen entsprechen:

- 1) Die Grösse der Wirkung muss sich ohne Störung des vorhandenen chemischen Gleichgewichts bestimmen lassen.
- 2) An der Reaction dürfen sich nur diejenigen Stoffe betheiligen, deren Wirkung studirt werden soll; sogenannte indifferente Stoffe, Lösungsmittel u. dgl. sind auszuschliessen.
- 3) Die Reaction muss nach einem einzigen Schema vor sich gehen; Nebenwirkungen sind zu vermeiden.
- 4) Die Reaction muss der Art sein, dass die Rückbildung der ursprünglichen Stoffe leicht und glatt erfolgen kann.

Die Bedingungen 1, 3 u. 4 gleichzeitig herzustellen, ist sehr schwierig. Am geeignetsten erschien dem Verfasser die

Reaction zwischen Wismuthchlorid und Wasser. Eine conc. chemisch reine Lösung von BiCl_3 in HCl wurde in 25 verschliessbaren Kolben wachsender Grösse vertheilt. Die erste Portion erhielt nun einen Wasserzusatz, bis sie sich eben trübte, die zweite einen etwas grösseren und so fort. Im letzten Kolben war alles Wismuth durch H_2O gefällt worden, so dass die Flüssigkeit nichts als eine verdünnte HCl war, denn H_2S brachte nicht die geringste Färbung hervor. Die Flüssigkeiten wurden 6 Wochen bei Seite gestellt, wobei angenommen wurde, dass nach dieser Zeit die fällende Wirkung des H_2O auf das gelöste und die lösende der freien HCl auf das gefällte Wismuth sich in's Gleichgewicht gesetzt hätten. Zur Analyse wurden die klaren Flüssigkeiten durch Schwefelammon gefällt; im Filtrat geschah die Chlorbestimmung durch Titriren mit Silberlösung. Das Schwefelwismuth wurde auf bekannte Weise als Bi_2O_3 bestimmt. Die nachstehende Tabelle giebt die Gewichtstheile Chlor und Wismuth an, die auf je 100 Theile H_2O in den verschiedenen Flüssigkeiten vorhanden sind.

No.	Chlor.	Wismuth.	No.	Chlor.	Wismuth.
1	14,40	15,95	14	2,79	0,83
2	12,40	13,16	15	2,503	0,584
3	10,62	10,86	16	2,035	0,320
4	9,36	8,99	17	1,883	0,202
5	8,32	7,80	18	1,593	0,106
6	7,61	6,75	19	1,450	0,050
7	6,86	5,70	20	1,270	0,032
8	6,32	5,03	21	1,192	0,019
9	5,13	3,48	22	1,102	0,003
10	4,37	2,57	23	0,836	Spur
11	3,83	1,90	24	0,690	0,000
12	3,44	1,44	25	0,543	
13	2,99	1,06			

Um dem etwaigen Einwande zu begegnen, das Oxychlorid sei nicht immer von derselben Beschaffenheit gewesen, hat Verfasser den von den Flüssigkeiten 4, 10, 13 u. 15 abfiltrirten und trocken gepressten Niederschlag analysirt, wobei er constante Werthe erhielt. Aus obigen Resultaten folgert Herr Ostwald (wenigstens für 3 bis 12 % Lösungen) den Satz:

Zersetzt man eine salzsaure Wismuthlösung theilweise durch H_2O , so entzieht letzteres dem BiCl_3 eine seiner Menge proportionale Menge Cl in Form von HCl und zwar der Art,

dass dieser constanten Verbindung*) von HCl und H^2O eine ebenfalls constante Verbindung von HCl und BiCl^3 gegenübersteht; das Verhältniss zwischen diesen beiden zusammengesetzten Componenten kann sehr wechselnd sein. (*Journ. f. pract. Chem. XII, 264.*) C. J.

Theilung einer Säure zwischen mehreren gelösten Basen.

Berthollet war der Erste, welcher die Frage nach der Vertheilung einer Säure zwischen mehreren in einer gemeinschaftlichen Lösung befindlichen Basen in allgemeiner Weise stellte und dieselbe dahin beantwortete, dass diese Theilung von dem relativen Mengenverhältniss der vorhandenen Basen und von ihrer Sättigungscapacität abhängt. Es würde also bei gleichen Gewichtstheilen jeder Körper auch hier im umgekehrten Verhältniss seines Aequivalents wirken, während die Hälfte der Säure von jeder der zwei vorhandenen Basen in Beschlag genommen werden musste, wenn letztere im Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte gemischt wären. Nach dieser Auffassung ist jede elective Verwandtschaft ausgeschlossen. Ferner folgert Berthollet aus den Principien seiner chemischen Statik, dass diese Theilung nur unter der Bedingung bestehen kann, dass sowohl die betreffenden Basen, als auch ihre Salze gelöst bleiben. Wird einer dieser Körper in Folge von Unlöslichkeit oder Flüchtigkeit eliminirt, so findet sofort wieder eine neue Theilung statt.

Berthelot dagegen wies auf Grund eingehender thermischer Untersuchungen nach, dass sich die Sache nicht so verhält, dass vielmehr doch eine Art auswählender Affinität besteht, welche z. B. die Auflösung einer für sich unlöslichen Basis und damit die Abscheidung einer für sich löslichen aus der Verbindung mit einer Säure herbeiführen kann. (*Annales de Chimie et de Physique. 5. Série. Tome VI. Dec. 1875. pag. 442.*) Dr. G. V.

*) Unter Verbindung ist hier natürlich kein chemisches Individuum zu verstehen.

Neues festes Hydrat der Chlorwasserstoffsäure.

Wenn man die concentrirte käufliche Chlorwasserstoffsäure auch längere Zeit hindurch einer Temperatur von -30° aussetzt, so findet darin gleichwohl keine Krystallbildung statt. Anders gestaltet sich die Sache, wenn man in stark abgekühlte concentrirte Salzsäure einen anhaltenden Strom trockenes Chlorwasserstoffgas leitet. Sobald dann eine Temperatur von -22° erreicht ist, so steigt dieselbe spontan und plötzlich wieder auf -18° und nun beginnt gleichzeitig eine reichliche Krystallisation, wobei die Temperatur auf -18° stehen bleibt, auch wenn die umgebende Kältemischung auf -25° erhalten wird. Die Flüssigkeit befand sich also, während ihre Temperatur von -18° auf -21° sank, in einem Zustande der Uebersättigung oder Ueberschmelzung, daher ihr plötzliches Steigen auf -18° im Momente der ersten Krystallbildung. Das entstandene Chlorwasserstoffhydrat ist nach der Formel $\text{HCl} + 2\text{H}^2\text{O}$ zusammengesetzt, zersetzt sich an der Luft unter Ausstossung dicker weisser Dämpfe und löst sich in Wasser rasch auf. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Töm. XXIII. pag. 107. Févr. 1876.*)

Dr. G. V.

Jod überall nachzuweisen.

Jod ist ein in der Natur sehr verbreitetes, aber überall nur in unendlichen Spuren vorkommendes Metalloïd. Um diese Spuren in Wässern, in der Atmosphäre, in Pflanzen, Thieren, Mineralien etc. mit Sicherheit nachzuweisen, sind nach Chatin folgende Cautelen streng zu beobachten.

1) Das zu untersuchende Wasser ist mit überschüss. jodfreiem kohlensaurem Kali zu versetzen, wodurch Jod gebunden und die gelösten Kalk- und Magnesiasalze beim Abdampfen ausgeschieden werden. Nach dem Decantiren wird die Flüssigkeit bei gelindem Feuer, um jedes Umherspritzen des Rückstandes zu vermeiden, eingedampft und der Rückstand geglüht, um die organischen Stoffe zu zerstören.

2) Der Ueberschuss an reinem kohlens. Kali muss um so grösser sein, als organische Stoffe zerstört werden, damit kein Jod frei werde und sich verflüchtige.

3) Der Abdampfückstand muss mit 90° Alkohol 3mal behandelt, der gesammte Auszug mit seinem gleichen Volumen reinen destill. Wassers gemischt und bei gelinder

Wärme so eingedampft werden, dass der Rückstand nicht an den Wänden, sondern auf dem Boden der Schaal eintrockne. Derselbe muss farblos und kaum sichtbar sein. Organische Stoffe müssen durch nochmaliges Glühen zerstört werden, indem ihre Gegenwart die Jodreaction beeinträchtigen würde, und übersch. Alkalisalze müssen durch Behandeln mit Alkohol zuvor entfernt werden.

4) Der kleine Rückstand wird dann in sehr wenig Wasser, 2 Tropfen genügen, gelöst und zu den Reactionen verwendet.

Jod darf nicht durch N^2O^5 sondern durch SO^3 frei gemacht werden, indem die erstere überschüss. zugesetzt, das ausgeschiedene Jod in Jodsäure überführt. Chlor ist ebensowenig zu diesen verdünnten Lösungen anzuwenden. Um Jod in Erden, Mineralien, Metallen, Schwefel etc. nachzuweisen, werden die Pulver derselben mit kochender reiner kohlen-sauren Kalilösung behandelt. Salzwasser, Meerwasser, chlor- und salpeterhaltige Brunnenwasser werden am besten mit Eisenchlorid destillirt, so dass 3 Theile in eine Vorlage, welche kohlen-s. Kali enthält, übergehen. Die weitere Behandlung ist dann dieselbe wie oben angegeben. (*Répertoire de Pharmacie. No. 3. Février 1876. p. 66.*)
Bl.

Reactionen der Jodwasserstoffsäure.

R. D. Silva theilt uns als Ergebniss zahlreicher mit der Jodwasserstoffsäure angestellter Versuche Folgendes mit.

Wenn Jodwasserstoffgas zwischen 0 und 4° auf das Oxyd ein und desselben einatomigen Alkoholradicals einwirkt, so substituirt der Wasserstoff des einen Säuremolecüls eines der Radicale des Oxyds und das sogenannte Radical tritt an die Stelle dieses Wasserstoffs im Säuremolecül d. h. ein Alkohol und ein entsprechendes Jodür entstehen.

Wenn bei derselben Temperatur das Jodwasserstoffgas auf einen gemischten Aether wirkt, so wird durch den Wasserstoff eines Säuremolecüls regelmässig das kohlenstoffärmere Alkoholradical substituirt und tritt an dessen Stelle, es bildet sich also stets ein Jodür des kohlenstoffärmeren und ein Alkohol des kohlenstoffreicheren Alkoholradicals.

Alle gemischten Oxyde einatomiger Radicale, in denen das eine Radical Methyl ist, werden durch Jodwasserstoffgas

in Jodmethyl und den Alkohol des zweiten Radicals übergeführt. (*Annales de Chimie et de Physique. 5. Série. Tom. VII. pag. 425.*)

Dr. G. V.

Schwefellager in der nordamerikanischen Union.

Die Schwefellager im Staat Louisiana sind längst bekannt, allein trotz ihrer sonst vortrefflichen Qualität werden dieselben so rasch nicht in allgemeinen bergmännischen Angriff genommen werden können, da dieselben 450 Fuss unter der Oberfläche sich befinden, wodurch der Betrieb sich sehr kostspielig gestaltet. Günstiger liegt die Sache im Territorium Wyoming. Hier findet sich eine engl. Meile östlich von der Station Point of Rocks an der Union-Pacific-Eisenbahn, also etwa 800 Meilen westlich von Omaha ein 13 Fuss mächtiges Schwefellager. Der Schwefel liegt hier in einer versteinungsleeren kreidigen Sedimentbildung, in deren Hangendem Braunkohlen und Abdrücke der Blätter von *Populus arctica*, *Platanus*, *Cyperus*, *Fagus*, *Juglans* und *Tilia* vorkommen. Diese finden sich in einem dunkeln Sandsteine vor, welcher über dem Schwefel und unter der Braunkohle liegt, so dass der Sandsteinfels zunächst auf mächtigen Massen amorphen Schwefels und dieser wieder auf krystallisirtem Schwefel ruht, der seinerseits von Salpeter und Alaun begleitet ist. Eine Meile nördlich von diesem Platz wurde ein neun Fuss dickes Schwefellager angebrochen, worin der Schwefel theils in derben Massen, theils in spitzen Octaëdern sich findet, und eine gewisse Menge Selen führt. Obgleich hier das geologische Lagerungsverhältniss dasselbe, also das Gestein der tertiären Kohlenperiode angehörig ist, so fehlt doch die Kohle selbst vollständig. Anders sechzehn Meilen weiter gegen Norden; hier findet man in nächster Nähe zweier ausgedehnter Schwefellager Kohlen in Fülle. Die marine Entstehungsweise der umschliessenden Tertiärgebilde wird durch das massenhafte Vorkommen von *Ostrea Idriaensis* in denselben unwiderleglich bewiesen. Dabei ist die Grenze zwischen den oberen Kreide- und den unteren Tertiärschichten wegen des allmählig stattfindenden Uebergangs oft kaum festzustellen.

Die betreffenden Schwefellager senken sich in der Richtung gegen Ost und Südost; bislang sind dieselben nur da, wo sie zu Tage gehen, näher gekannt, allein vorgenommene Versuche zeigten, dass ihre Güte und Reichhaltigkeit mit zunehmender Tiefe steigt. Erwägt man, dass der Verbrauch des Schwefels mit jedem Jahre wächst, dass diese Schwefel-

lager unerschöpflich scheinen, in der einfachsten Weise abgebaut werden können, dass sowohl das nöthige Brennmaterial als auch das für den Bau der Raffinerien nöthige Baumaterial in nächster Nähe sich findet, so lässt sich leicht voraussehen, dass in nicht ferner Zeit die Schwefelgewinnung und Reinigung in jenen Gegenden eine grosse Ausdehnung gewinnen muss, und man hat schon berechnet, dass die Tonne des für den Handel fertigen Products an Ort und Stelle nicht über 8 Dollars zu stehen kommen wird, da der Abgang bei der Reinigung kaum 20% erreicht. (*The Pharmacist of Chicago. November 1875. Vol. VIII. No. 11.*) Dr. G. V.

Ein neuer Schwefelwasserstoffentwickler.

Casamajor setzt folgenden Apparat zusammen, um ganz nach Belieben SH^2 zu entwickeln.

Ein Tubus einer Woulf'schen Flasche wird mit einem Kork verschlossen, durch welchen eine am untersten Ende erweiterte Glasröhre geht, deren Weite mit grobem Werg vorher gefüllt wurde, und welche fast bis auf den Boden der Flasche reicht. Nachdem durch den anderen Tubus der Flasche, Schrot 2 — 3" hoch und hierauf das FeS geschichtet ist, wird dieser mit einem Kork verschlossen, durch welchen eine Glasröhre geht, um das Gas zu den Waschflaschen zu leiten. Durch einen Quetschhahn am Kautschukrohr kann die Gasentwicklung unterbrochen werden. Dieser Apparat ist nemlich mit einer Flasche, welche mit Kork verschlossen und durch welchen 2 Röhren gehen, verbunden. Die Verbindungsröhre reicht bis auf den Boden der Flasche und die andere, kürzere endigt in ein Kautschukrohr, welches ebenfalls mit einem Quetschhahn versehen ist. Die Flasche selbst ist zu $\frac{2}{3}$ mit verdünnter SO^3 gefüllt, welche bei geöffneten Hähnen sofort nur so lange in die Woulf'sche Flasche übersteigen wird, als Luft eingeblasen wird. Hat sie die FeS schicht erreicht, so wird SH entwickelt und der Hahn der 2. Flasche geschlossen.

Genügt die Gasentwicklung, so wird der Quetschhahn am Leitungsrohr geschlossen, wodurch augenblicklich ein gewisser Druck entsteht. Man öffnet den Hahn der 2. Röhre, der Druck wird von dieser Seite abnehmen, und alle übergegangene Säure nebst Gas in die Säureflasche zurücksteigen.

Somit kann man zu jeder Zeit SH entwickeln und die Entwicklung unterbrechen, um sie später wieder eintreten zu lassen. (*The american Chemist. No. 66. December 1875. p. 209.*) Bl.

Neue Bildungsart von Jodoform.

Bei der Reaction von Jod in alkoholischer Lösung auf weissen Präcipitat bildet sich, wie Schwarzenbach gefunden, u. A. Jodstickstoff, welcher leicht explodirt und die Gefässe zertrümmert. Rice hat dargethan, dass ein Zusatz von Carbolsäure zu dem Alkohol die Reaction ungefährlich macht und ausserdem, dass bei derselben eine namhafte Menge Jodoform gebildet wird. In eine Lösung von 7,76 Jod in Alkohol, mit 0,3 Carbolsäure gemischt, brachte Rice 12,0 weissen Präcipitat in kleinen Stückchen, die ein zischendes Geräusch und die Entwicklung von Stickstoff, aber keine Explosion verursachten. Bis zur Vollendung der Reaction wurden noch 2,59 Carbolsäure hinzugefügt. Die überstehende Flüssigkeit wurde abfiltrirt; der Rückstand, auf dem Filter vollständig mit Alkohol gewaschen, war unzersetzter weisser Präcipitat. Das alkoholische Filtrat, mit dem fünffachen Wasser gemischt, gab einen gelben, stark nach Jodoform riechenden Niederschlag, aus dem sich dieses mit Aether ausziehen liess. Das Ungelöste war ein Gemisch von Quecksilberjodid und Quecksilberjodür. Die ätherische Lösung setzte beim Verdunsten rothe Krystalle von Quecksilberjodid ab und hinterliess, mit Jodkaliumlösung behandelt, reines Jodoform. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 300. March 1876. p. 765.*) Wp.

Methylnitrat und Nitroglycerin.

Das Nitroglycerin und die damit bereiteten Nitrodynamite haben die unangenehme Eigenschaft, bei Temperaturen unter -10° ihre leichte Explodirbarkeit zu verlieren, weil bei dieser Temperatur das Nitroglycerin erstarrt und, wie es scheint, ein stabilerer Molecularzustand in demselben eintritt, welcher auch dann noch bestehen bleibt, wenn der Körper längst wieder flüssig geworden ist. Um die frühere leichte Zerfallbarkeit und damit die technische Brauchbarkeit wieder herzustellen, muss das Präparat längere Zeit hindurch auf 30 bis 40° erwärmt werden, — eine sehr bedenkliche Operation. Ch. Girard giebt an, dass ein Zusatz von 10 % Salpetersäuremethylläther das Nitroglycerin vor dem Erstarren und dessen nachtheiligen Folgen bewahrt. (*Bulletin de la Société Chimique de Paris. Tome XXV. No. 3. pag. 106.*) Dr. G. V.

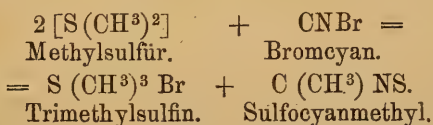
Reines Chloroform

zersetzt sich nach Jaillard in HCl und CH^2O^2 , wenn dasselbe etwas Wasser enthält, wenn es dem Lichte und der Wärme längere Zeit ausgesetzt wird.

Diese Dissociation kann man leicht erkennen. Man schüttelt ein solches Chloroform mit seinem halben Vol. dest. Wasser, worin sich beide Säuren lösen und auf die gewöhnliche Weise durch salpeters. Silber nachgewiesen werden. Mit Kalilösung gewaschen und über Chlorcalcium destillirt, kann es wieder rein erhalten werden. (*Répert. de Pharmacie. No. 13. Juillet 1875. p. 394.*) Bl.

Untersuchungen über die Sulfine.

Im weiteren Verfolg früherer Untersuchungen fand A. Cahours, dass bei der Einwirkung von Methylsulfür und seinen Homologen auf die Bromüre und Jodüre anderer als der Alkoholradicale unter geeigneten Umständen in Folge einer Doppelzersetzung regelmässig die Bromüre oder Jodüre der Sulfine entstehen, beständige Verbindungen, deren Bildung von der Genese eines complementären Products begleitet ist, dessen Natur sich leicht vorher bestimmen lässt. Werden z. B. 12 Theile Methylsulfür mit 10 Theilen krystallisirtem Bromcyan zwei Stunden lang in einer zugeschmolzenen Röhre einer Temperatur von 100^0 ausgesetzt, so geht folgende Reaction vor sich:



(*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXIII. pag. 90. Févr. 1876.*) Dr. G. V.

Rückverwandlung des Triacetonamins in Diacetonamin und eine 5. Acetonbasis.

W. Heintz versuchte mit Zuhilfenahme der verschiedensten wasserentziehenden Mittel aus dem Triacetonamin die entsprechende Dehydro-basis zu gewinnen. Letzteres gelang nun zwar nicht, doch erwies sich, dass Triacetonamin mit

rauchender Salzsäure unter Druck, sich in Diacetonamin zurückverwandelt und dass nebenher durch secundäre, noch nicht völlig klare Reactionen, eine fünfte Acetonbasis „Dehydropentacetonamin“ entsteht. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{15}H^{23}N$, und könnte im Zusammenhang mit dem Spartein stehen: Spartein $C^{15}H^{26}N^2 - H^3N = C^{15}H^{23}N$.

Weitere Untersuchungen dieser interessanten Gruppe sind in Aussicht gestellt. (*Ann. Chem. u. Ph.* 181. 1. 70.).
C. E.

Fluoren und Brenzkohlenwasserstoffe.

Barbier hat ein relativ einfaches Verfahren ermittelt, um das im Steinkohlentheeröl, sowie dem rosen Anthracen vorhandene, dem letzteren ziemlich ähnliche Fluoren rein zu gewinnen, das Aequivalent dieses Körpers = $C^{13}H^{10}$ und seine Constitution = $C^{13}H^8(CH^2[-])$ angegeben. Durch das Studium der Oxydationsproducte dieses Körpers zeigte er, dass aus dem Fluoren Diphenylencarbonyl hervorgehen kann, ein Körper von einer besonderen aldehydartigen Natur, welcher in Gemeinschaft mit Allylenoxyd und Camphor eine neue Klasse unvollständiger Acetone, die sogen. Carbonyle bildet. Durch nascirenden Wasserstoff entsteht aus dem Diphenylencarbonyl ein neuer Alkohol, der Fluorenalkohol, welcher schon durch den Einfluss der Wärme allein Wasser abspaltet unter Bildung von Fluorenäther $C^{13}H^8(C^{13}H^{10}O)$.

Die betreffenden Studien haben sich ferner erstreckt auf Verhalten und Zusammensetzung von Anthracen, Dibenzyl, Stilben, Tolan, Ditolyl, Benzyltoluen, einen neuen Körper: das Phenylxylen, und auf Phenanthren. Das letztere hat Barbier synthetisch gewonnen durch Einwirkung von Aethylen auf Diphenyl in der Rothgluth, und dafür die Formel $C^{12}H^8, C^2H^2$ angegeben. Die im Gange dieser Arbeiten von Barbier dargestellten neuen Körper sind die folgenden:

1. Fluoren $C^{13}H^{10}$.
2. Fluorenpicrat $C^{13}H^{10}C^6H^3(NO^2)^3O$.
3. Bibromfluoren $C^{13}H^8Br^2$.
4. Tribromfluoren $C^{13}H^7Br^3$.
5. Bromfluorenbromür $C^{13}H^9Br(Br^2)$.
6. Nitrofluoren $C^{13}H^9(NO^2)$.
7. Dinitrofluoren $C^{13}H^9(NO^2)^2$.
8. Fluorenschinon $C^{13}H^8O^2$.
9. Fluorenalkohol $C^{13}H^8(H^2O)$.

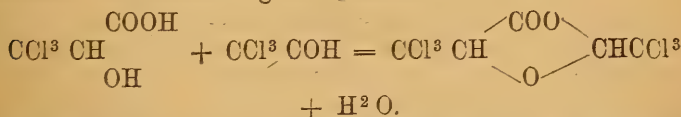
10. Fluorenacetäther $C^{13} H^8 (C^2 H^2 O^2)$.
11. Fluorenäther $C^{13} H^8 (C^{13} H^{10} O)$.
12. Phenyltoluen $C^{13} H^{12}$.
13. Phenylxylen $C^{14} H^{14}$.
14. Sulfostilben $C^{14} H^{12} S$.

(*Annales de Chimie et de Physique*. 5. Série. Tome VII. pag. 479.).

Dr. G. V.

Die Synthese des Chloralids

gelang O. Wallach und Th. Heymer. Sie schlossen Trichlormilchsäure mit überschüssigem, wasserfreien Chloral in Röhren ein und erhitzen einige Stunden auf 150 bis 160°. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser versetzt, wobei sich überschüssiges Chloral und unverbrauchte Trichlormilchsäure löst, während im Rückstand Chloralid bleibt und durch Umkrystallisation aus Aether rein erhalten wird. Die Reaction verläuft in folgender Weise:



Das Chloralid ist demnach Trichlormilchsäure-Trichloräthylidenäther. Wendet man statt Trichlormilchsäure gewöhnliche Milchsäure an, so erhält man den entsprechenden Milchsäuretrichloräthylidenäther in schönen Krystallen. (*Ber. d. d. chem. Ges.* IX, 545.).

C. J.

Nitromethan.

Ueber eine merkwürdige Reaction des Nitromethan berichtet Paul Frieese vorläufig folgendes: Versetzt man Nitromethan mit alkoholischer Natronlauge, so erstarrt dasselbe bekanntlich zu einem weissen Krystallbrei des Natriumsalzes. Wird nun die Mischung im Wasserbade erwärmt, so tritt eine heftige Reaction ein und man erhält 2 Schichten; die obere enthält wesentlich Alkohol und wenig Natriumverbindungen, die untere, braungefärbte enthält ein Natriumsalz gelöst. Nach dem Abgiessen der oberen Schicht und Erkalten erstarrt die untere zu grossen, braunen Krystallen. Durch wiederholtes Lösen in $H^2 O$ und Fällen mit $C^2 H^5 OH$ werde diese gereinigt und in Form feiner, glänzender Spiesse erhalten. Diese Krystalle sind ein Natriumsalz, welches beim Erhitzen heftig explodirt und im Gegensatz zum Natriumnitro-

methan vollkommen luftbeständig ist. Die mit H^2SO^4 angesäuerte Lösung des Natriumsalzes giebt an Aether eine sehr schön krystallisirende, leicht zersetzbare stickstoffhaltige Säure ab. — Eine nähere Untersuchung der neuen Verbindungen bleibt vorbehalten. (*Ber. d. d. chem. Ges. IX, 394.*) C. J.

A l o ï n

kommt in so verschiedenen Graden in den Handel, dass man gegen dasselbe als Arznei Misstrauen hegt wegen seiner Unzuverlässigkeit, der Unsicherheit in der Anwendung und weil es oft völlig wirkungslos ist. Ist es gut, so bildet es ein sicheres Abführungsmittel, das schon in Dosen von 6,090 bis 18,270 Centig. wirkt. Zugleich hat es den Vortheil, die medicinischen Eigenschaften der Aloë in concentrirter Form zu bieten.

Mitchell arbeitete nach dem von Tilden angegebenen Verfahren: $\frac{1}{2}$ Kilog. gute Barbados-Aloë wurde zerstoßen, in 4 Liter Wasser in der Wärme gelöst, mit 14,616 g. Schwefelsäure angesäuert und nach vollständiger Lösung 24 Stunden bei Seite gestellt. Die überstehende klare Flüssigkeit wurde von dem verhältnissmässig wirkungslosen Harze abgegossen, bei gelinder Hitze auf etwa $\frac{1}{2}$ Liter eingedampft und einige Tage ruhen gelassen. Es hatte sich darauf ein starker krystallinischer Bodensatz von gelber Farbe gebildet. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt, mit wenig ganz kaltem Wasser gewaschen, um Farbstoff zu entfernen, abgetrocknet und getrocknet. Dieses unreine Aloïn wird gereinigt durch Lösen in warmem Wasser, Entfärben mit Thierkohle, Eindampfen und Krystallisiren.

Dieses Aloïn ist gelb, krystallinisch und sehr bitter. Es ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, löslich in Alkohol. Die Ausbeute war etwa 36,540 g. Eine Dose von 12,18 Centig. wirkte schon abführend.

Die Flüssigkeit, von welcher der Bodensatz getrennt worden war, ergab etwa 2,9232 Hektog. eines recht guten Extract. Aloës.

Bei Darstellung des Aloïns ist wichtig, nur eine gute Aloë anzuwenden, wie Barbados-Aloë; Natal-Aloë ist in ihrer Wirkung sehr schwach; von dem aus ihr dargestellten Aloïn konnten 91,35 und 121,18 Centig. genommen werden, ohne mehr als ein schwaches Purgiren zu bewirken. Dasselbe ist der Fall mit Curaçao-Aloë.

Natal-Aloin ist leicht an der Reaction zu erkennen, welche es nach Histed mit starker Schwefelsäure und den Dämpfen von Salpetersäure giebt. Einige Körnchen des verdächtigen Aloin werden einigen Tropfen der Schwefelsäure zugefügt, und mit einem Glasstabe, der mit starker Salpetersäure befeuchtet ist, dicht über die Oberfläche hingefahren. Natal-Aloin giebt sofort eine blaue Farbe. Barbados-Aloin giebt mit starker Salpetersäure eine rothe Färbung. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 24.*) R.

Ein Surrogat für Salbenfett.

Da das gewöhnliche Fett in Folge der stets beigemengten und kaum ganz zu entfernenden Proteinsubstanzen leicht eine Veränderung erleidet, ranzig und sauer wird, so empfiehlt Babcock, dasselbe zu ersetzen durch sogenanntes Oleoparaffin. Letzteres wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 15 Theilen des unter dem Namen Specköl im amerikanischen Handel vorkommenden aus *Axungia porci* abgepressten Oleins mit 3 Theilen Paraffin und 1 Theil Wachs, welche Mischung bis zum Erkalten agitirt wird. Das resultirende Fett ist blendend weiss wie Spermaceti, geruchlos, wird nicht ranzig und kann durch Vergrösserung des Oleinzusatzes von einer Consistenz erhalten werden, welche durch ihre Weichheit eine Garantie für die rasche Resorption der damit bereiteten Salben bietet. (*The Chicago Pharmacist. Vol. VIII. No. 12. December 1875.*) Dr. G. V.

Hydrargyrum bijodatum rubrum und oxydatum (via humida paratum).

Die Darstellung dieser beiden Präparate aus Quecksilberchlorid hat ihre ungünstigen Seiten. Wegen der verhältnissmässigen Unlöslichkeit in Wasser muss eine grosse Menge desselben angewandt werden, um eine genügende Ausbeute zu erhalten, folglich müssen grosse Gefässe in Gebrauch genommen werden. Ebenso ist Hitze nothwendig, um möglichst viel Quecksilberchlorid in Lösung zu bringen; sehr leicht gehen die Gefässe dabei zu Grunde. Um alle diese Uebelstände zu beseitigen, schlägt Charles L. Mitchell zur Darstellung der obigen Präparate das salpetersaure Quecksilberoxyd vor. Man erhält es leicht durch Lösen von

Quecksilber in einem leichten Ueberschuss von Salpetersäure; für gewöhnlich ist der Liquor Hydrargyri nitrici oxydati der Pharmacopöe zu verwenden. 0,5846 Hektog. desselben, entsprechend 23,386 g. Quecksilber, werden mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, dann wird portionweise eine Lösung von 40,194 g. Jodkalium in 1,1692 Hektog. Wasser zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Das resultirende Hydrarg. bijodat. rubr. wird auf einem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute von 52,861 g. ist um ein Geringes weniger, als die theoretische Berechnung verlangt, das Product besitzt aber alle Eigenschaften eines guten Präparates. Die Darstellung erfordert nur ein Gefäss von 2,3385 Hektog. Capacität, ist billig und ist in 10 Minuten beendet, während die Methode der Pharmacopöe mindestens das Fünffache verlangt. Man thut gut, etwas mehr Jodkalium anzuwenden wegen seiner Feuchtigkeit und um das salpetersaure Salz vollständig zu zersetzen, andererseits darf man nicht zu viel davon nehmen wegen der Löslichkeit des Jodquecksilbers in Jodkalium. Mitchell giebt das folgende Verhältniss an:

Quecksilber	60,900 g.
Salpetersäure	103,530 „
Jodkalium	101,215 „ oder q. s.
Destillirtes Wasser	233,850 „ oder q. s.

Statt des Quecksilbers und der Salpetersäure können 152,250 g. Liquor Hydrarg. nitrici oxydat. genommen werden.

Dieser Liquor kann auch bequem zur Darstellung des Hydrarg. oxydat. dienen, indem man ihn mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und Natronlauge in leichtem Ueberschuss zusetzt. Der gelbrothe Niederschlag wird gesammelt, gut gewaschen und getrocknet. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 115 seq.*)

R.

Beobachtungen über den Kohlensäuregehalt der Grundluft.

Nach Port's Angabe wird seit Mitte 1873 in München der Kohlensäuregehalt der Grundluft aus einer Tiefe von 1,5 und 3 Meter sorgsam bestimmt. Aus den Beobachtungen ergiebt sich Folgendes: 1) Die höchste Kohlensäuremenge tritt meist erst in den Herbstmonaten auf. 2) Die Zeit des grössten Tiefstandes der Kohlensäureentwicklung

ist sehr verschieden, doch sind diese Verschiedenheiten nicht von der Bodentemperatur abhängig. 3) Bei den meisten Stationen war 1873 die Kohlensäuremenge höher als 74. 4) Auf einigen Stationen war die Kohlensäuremenge bei 1,5 Meter grösser als bei 3 Meter. In der Regel wird bei 3 Met. Tiefe mehr CO^2 gefunden. 5) Aus den Untersuchungen ergibt sich, dass der Kohlensäuregehalt der Grundluft einen brauchbaren Maassstab für den Verunreinigungsgrad des Bodens abzugeben scheint. (*Baier. ärztl. Intell.-Bl.* 1875. No. 9. *Med. chir. Rundschau.* XVII. Jahrg. 1876. pag. 181.).
C. Sch.

Preis der Metalle.

Wir geben die einem englischen Journal entnommene Preistabelle verschiedener Metalle. Für 1 Kilog. in Francs zu zahlen, für:

Indium	29150 Frcs.	Silber	216 Frcs.
Vanadium	28680 „	Kobalt	90 „
Ruthenium	16060 „	Kadmium	68 „
Rhodium	8030 „	Wismuth	42 „
Palladium	7490 „	Natrium	37,50 „
Uranium	6610 „	Nickel	28,50 „
Osmium	3730 „	Quecksilber	17,25 „
Iridium	3643 „	Antimon	4,07 „
Gold	3459 „	Zinn	3,75 „
Platin	1322 „	Kupfer	2,85 „
Thallium	1215 „	Arsenik	1,65 „
Chrom	666 „	Zink	1,20 „
Magnium	533 „	Blei	0,77 „
Kalium	264 „	Eisen	0,22 „

(*Monit. scientif. Juli 1876.* 658.).

C. E.

Apparat zur continuirlichen Destillation.

Gebrüder Siemens & Comp. in Charlottenburg construirten diesen neuen Apparat für continuirliche Destillation, da die zahlreichen bis jetzt vorhandenen derartigen Apparate viele Fehler haben, weil sie die Gesetze der Physik völlig falsch anwenden. Das Bestreben der Firma war, einen möglichst einfachen Apparat herzustellen, der Hitzeverschwendung möglichst verhindert und dennoch eine beträchtliche Arbeit

leistet; einen Apparat, der ein Product liefert, das frei ist von unangenehmem Geruche, dessen Rückstände frei sind von Metallsalzen, dessen Anschaffung und Erhaltung trotzdem nicht zu theuer ist. Die Firma glaubt alle diese Gesichtspunkte erfüllt zu haben.

Der Apparat besteht aus einer gusseisernen Säule, deren Stücke in einfacher Construction übereinandergestellt und durch schmiedeeiserne Bolzen zusammengehalten sind. Die ganze Säule bildet einen Recipienten, dessen innere Construction ganz eigenartig aber einfach ist, dessen unterer Theil zur Aufnahme und Treiben der Maische, dessen oberer zur Aufnahme des Lutters und zugleich als Rectificateur dient. Alles dies ist in dem einen Recipienten vereinigt.

Alle Durchlässe im Innern der Säule, sowohl für Maische als für Dampf sind so weit, dass von einer Verstopfung keine Rede sein kann.

Die auf 50 bis 60° C. erhitzte Maische wird durch eine Pumpe bis zur halben Höhe der Säule eingeführt und gelangt in den obern Theil der Maischesäule, wo sie durch eine langsame aber stetige Bewegung von oben nach unten, durch den in den untern Theil der Maischesäule eintretenden Dampf von Alkohol befreit wird. Die abdestillirte Maische tritt dann in ein unter der Säule befindliches Behältniss, giebt durch eine besondere Leitung ihre Hitze an die in den Apparat neu eingeführte Maische ab und steigt endlich bis fast zur Höhe der Maischesäule in das Reservoir für die Rückstände. Diese erwärmen die Maische zur Destillation, erhalten durch ihre Communication mit der Maischesäule diese stets gefüllt und fliessen durch den Zutritt neuer Maische gleichmässig und leicht ab.

Die Säule für Maische und für Destillation verdient ganz besondere Beachtung. Sie besteht nicht, wie bei sonst gebräuchlichen Apparaten für continuirliche Destillation, aus über einander gestellten Recipienten, sondern, wie oben gesagt, aus einem einzigen Recipienten, da durch seine innere Construction er selbst so wirkt, wie eine Kette von Ballons. Diese einfache Construction gestattet einen gleichförmigen Durchgang der Maische von oben nach unten, ohne dass eine Vermischung der untern Schichten mit den obern stattfindet. Zugleich hat dies System den Vorzug, dass ein Absetzen der dicken und klebrigen Substanzen und selbst eine theilweise Verstopfung des Apparats völlig unmöglich ist. Die Destillationssäule verrichtet dieselbe Arbeit, nimmt aber weniger Platz ein, sie ist im Verhältniss einfacher und fester; ferner gestattet sie

eine Ersparniss an Feuerung, denn, wie oben gesagt, die Maischesäule ist über dem Dampfeintritt, so dass eine Destillation unter Druck stattfindet, d. h. unter dem Einfluss einer höheren Temperatur, am Fuss etwa 110°C .

Um auf das vollständige Abdestilliren zu prüfen, ist an dem unteren Theile der Maischesäule eine kleine Säule von ähnlicher Construction angebracht, in welche die Dämpfe der abfliessenden Rückstände geleitet werden können, die man auf den Geruch oder auf ihre Brennbarkeit untersucht.

Der über der Maischesäule befindliche Theil des Apparats dient zur Aufnahme des Lutters und im obersten Theile zur Rectification. Durch einen Refrigerator werden die Dämpfe einer neuen Rectification unterworfen und gelangen endlich mit 92 bis 95 % in den Condensator.

Die Luttersäule erfordert keine grosse Höhe und ist von derselben Construction wie die Maischesäule. Die Rectifications-säule ist aus Kupfer, während der ganze übrige Apparat von Eisen ist.

Um das Princip der Rectification zu erläutern, müssen wir zwei physikalische Sätze anführen:

1) Die Verdampfungs- und Condensirungstemperatur eines jeden Alkohols ist um so höher, je schwächer derselbe ist.

2) Die latente Wärme der Alkoholdämpfe vermindert sich mit ihrer Stärke: eine Menge schwacher Alkoholdämpfe enthält also mehr Wärme als die gleich grosse Menge starker Dämpfe. Um Alkohol durch die Rectification stärker zu machen, muss man ihm eine bestimmte Menge Wärme durch kaltes Wasser entziehen.

Es ist notorisch, dass das Arbeiten mit Dephlegmatoren, welche die Wege der verstärkten Alkoholdämpfe mit Wasser kühlen und eine Trennung der vorhandenen verstärkten Alkoholdämpfe von den condensirten schwachen Dämpfen verursachen, oft mehr als das Zehnfache der durch die Theorie angezeigten Wärme consumiren, und diese Thatsache ist durch die Construction der Apparate selbst unterstützt.

Dieser neue Apparat soll diese unnütze Consumption von Wärme hindern. In der Spitze des Rectificators ist ein kupferner Refrigerator aufgehängt, welchen die obere Schicht der Dämpfe umspült, und dessen Temperatur so geregelt werden kann, dass nur Dämpfe von 92 % in den Condensator eintreten können. Die schwächern Dämpfe werden condensirt und fliessen auf leicht geneigten Ebenen bis zur Luttersäule hinab. Zugleich steigen die heissen Dämpfe von der Maische

in die Höhe und geben ihren Wärmeüberschuss an den Alkohol ab, welcher an den Kupferebenen hinabfliesst und verwandeln ihn von neuem in Dampf.

In dieser Weise steigert sich die Temperatur der Rectificationssäule von oben nach unten, wie es die Rectification verlangt, und der Apparat arbeitet in allen seinen Theilen.

Bedient man sich dieser Art der Rectification, so würde man im Stande sein, die nach der Theorie nöthige Wärme zu entziehen, wenn man statt der geneigten Ebene einen absoluten Leiter anwenden könnte; da es aber einen solchen nicht giebt, so nähert man sich ohne Zweifel dem Princip der Theorie, indem man gute Leiter (Kupferblech) verwendet, oder indem man der Säule eine genügende Höhe giebt.

Der Rectificator des neuen Apparats hat bei zahlreichen Versuchen gute Resultate ergeben. Er arbeitet sehr regelmässig und ergiebt bei mittlerer Höhe direct aus der Maische ein Product von 90 bis 92% mit Vermeidung alles Wärmeverlustes, der bei Anwendung von Dephlegmatoren unvermeidlich ist. Die Temperatur des in der Spitze der Säule aufgehängten Refrigerators kann leicht nach der Stärke des von dem Condensator ausgehenden Alkohols regulirt werden.

Als einzige rationelle Wärmequelle dienen die von der Säule abfliessenden Rückstände. Berechnungen zeigen, dass bei Apparaten zur continuirlichen Destillation die Erwärmung einer Quantität Maische bis zum Sieden mehr Wärme erfordert, als die Destillation selbst. Daraus ergiebt sich die grosse Bedeutung der Maischeerhitzung nicht durch die Dämpfe des Lutters und noch weniger durch die Alkoholdämpfe, wie man es bei einigen wenig praktisch eingerichteten Apparaten findet, sondern durch die heissen Rückstände, die mehr Wärme enthalten, als zur Erhitzung der Maische zum Sieden nöthig ist.

Der Apparat besteht aus Gusseisen mit Ausnahme des Innern der Rectificationssäule, welches aus Kupfer gearbeitet ist. Diese kommt mit der Maische nicht in Berührung. Die Rückstände sind also frei von Metallsalzen, ferner ist der unangenehme Geruch des in kupfernen Apparaten dargestellten Alkohols vermieden, besonders da die geneigten Kupferebenen während der Ruhe des Apparates kein Festsetzen der Flüssigkeit gestatten, was der Hauptfehler aller Rectificationsapparate mit Röhrensystem ist.

Die Vorzüge des neuen Apparats zur continuirlichen Destillation sind demnach:

1) Die ganze Construction ist äusserst einfach. Die Säulen für Maische, für den Lutter und für Rectification bilden einen

einzigsten Recipienten ohne Verbindungstheile im Innern. Hähne oder Ventile sind nicht vorhanden.

2) Die Menge der geleisteten Arbeit ist beträchtlich; die Aufstellung erfordert nicht viel Raum.

3) Die Maische wird vollständig abdestillirt, wenn der Apparat nur irgend mit Sorgfalt behandelt wird.

4) Der Wärmeverbrauch ist geringer wegen einer rationellen Methode der Maischeerwärmung und wegen Vermeidung aller überflüssigen Dephlegmation.

5) Die Rückstände sind frei von Metallsalzen, was bei der allgemein gebräuchlichen Verwendung der Schlempe als Viehfutter von grösster Bedeutung ist.

6) Der in diesem Apparate fabricirte Spiritus hat keinen unangenehmen Geruch.

7) Der Preis und die Aufstellungskosten sind geringer als bei andern Apparaten.

8) Wegen der grossen Einfachheit in der Construction sind die Erhaltungskosten sehr geringe. Etwa defect gewordene Stücke können leicht aus der Eisengiesserei ersetzt werden.

9) Der Schlempebehälter kann etwas erhöht angebracht werden, wodurch der Transport derselben erleichtert wird. (*Revue des Bières, des Vins et des Alcools. 1876. No. 129, woselbst Abbildung des Apparates.*) R.

C. Bücherschau.

Die rationellen Formeln der Chemie auf Grundlage der mechanischen Wärmetheorie entwickelt von Baron A. Dellingshausen. Zweiter Theil: Organische Verbindungen. C. Winter in Heidelberg 1877.

Die Leser des Archivs erinnern sich wohl noch der Besprechung, welche seiner Zeit an dieser Stelle dem Erscheinen des ersten Theiles von obigem Werke gewidmet worden ist. Auch der zweite Theil, welcher soeben die Presse verlassen hat, zeichnet sich gleich dem ersten durch die Originalität der darin entwickelten Anschauungen aus. Haben wir uns doch so sehr in die atomistische Auffassung der Körper hineingelebt und gedacht, dass jeder mit dieser Anschauung im Widerspruch stehende wissenschaftliche Versuch schon um dessen willen den Reiz des Merkwürdigen und Unerwarteten auf uns ausübt. Seine Theorie, dass die Eigenschaften der Körper durch ihre inneren Bewegungen, nicht aber durch essentiell verschiedene Atome bestimmt werden, dass die chemische Vereinigung

zweier Körper nur eine Ausgleichung ihrer inneren Bewegungen sei, bewirkt durch die Vereinigung derselben zu resultirenden Bewegungen, dass die gegenseitige Vertretung der Körper in den Verbindungen nur erfolge, indem die Bewegungen des einen Körpers an die Stelle der Bewegungen eines andern Körpers treten, wendet der Verfasser in dem vorliegenden zweiten Theile auf die organischen Verbindungen an. Er führt zunächst den Nachweis, dass vom Standpunkte der mechanischen Constitutionstheorie aus der Kohlenstoff gleich dem Sauerstoff als zweiwerthig angesehen werden müsse, und betrachtet dann Schritt für Schritt die Kohlenwasserstoffe $C^n H^{2n}$, deren Verbindungen mit den Halogenen, mit den Wasserstoffsäuren und mit Wasserstoff, die primären, secundären und tertiären Alkohole, wobei wir häufiger Bezugnahme auf die Typentheorie begegnen, die Aether, Fettsäuren, Aether der fetten Säuren, Substitutionsproducte, die Glycole, das Glycerin, die schwefelhaltigen und stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, die Kohlenwasserstoffe $C^n H^{2n-2}$ und deren Verbindungen sowie endlich die aromatischen Verbindungen, wobei auch auf die Isomerien genauer eingegangen wird. Dabei werden für alle besprochenen Körper auf der Grundlage der mechanischen Wärmetheorie angebaute Formeln unter näherer Begründung derselben gegeben. Man braucht nicht in Allem mit dem Verfasser, welcher nun einmal jede atomistische Betrachtungsweise und darauf gebaute Structurformel unbedingt von der Hand weist, einverstanden zu sein, um seine Arbeit gleichwohl interessant und des Studirens werth zu finden. Jedenfalls gehört das Buch nicht zu denen, welche man als längst Bekanntes mit anderen Worten bringend mit Missbehagen zur Seite legt, sondern man wird darin Stoff genug zu eigenem weiteren Nachdenken über das Wesen der Körper finden. Für ein ansprechendes äusseres Gewand der gebotenen neuen Ideen zu sorgen, hat sich die Verlagshandlung in anerkennungswerther Weise angelegen sein lassen.

Heidelberg, den 9. Novemb. 1876.

Dr. G. Vulpus.

Die Industrie von Stassfurt und Leopoldshall und die dortigen Bergwerke. In chemisch-technischer und mineralogischer Hinsicht betrachtet von Dr. G. Krause. Mit 22 Holzschnitten. Cöthen, Verlag von Paul Krause. 1877.

Der durch längere Thätigkeit in Stassfurter Fabriken mit der dortigen Industrie genau bekannte Verfasser giebt in vorliegendem Werkchen ein umfängliches Bild der daselbst angewandten chemischen Processe und Operationen zur Gewinnung aller der verschiedenen Chemikalien, welche wir aus Stassfurt beziehen. Dem chemischen Theile vorher geht eine Besprechung der geschichtlichen Entwicklung Stassfurts, sowie eine Betrachtung der mineralogischen und geologischen Verhältnisse. Bei der grossen Bedeutung und bei der hohen Entwicklung der Stassfurter Industrie in chemisch-technischer Beziehung wird die vorliegende Schrift nicht nur von direct Betheiligten mit Interesse gelesen werden.

Dresden, November 1876.

Dr. E. Geissler.

ARCHIV DER PHARMACIE.

7. Band, 3. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Practische Notizen über das Drehungsvermögen ätherischer Oele

von F. A. Flückiger.

Wenn man sagt, dass die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen oder festen ätherischen Oele Träger des Geruches und auch grösstentheils des Geschmacks der betreffenden Pflanzen seien, so entspricht dieser Satz so ziemlich der üblichen Vorstellung vom Wesen der ätherischen Oele und Stearoptene. So wenig scharf auch diese Definition ist, so fällt es doch wohl leichter, sie anzugreifen als befriedigender zu fassen. Einige wenige der bei ungefähr 17° flüssigen Oele, wie z. B. etwa das der Samen von *Nigella sativa*, sind von nur sehr geringem Geruche und unter den festen Bestandtheilen ätherischer Oele viele vollkommen geruchlos, wie unter andern die krystallisirbaren Antheile des Bergamottöles, und Rosenöles. In Betreff einer ältern Angabe Liebig's, dass der Geruch ätherischer Oele sich bei der Rectification im Vacuum verliere, fehlt mir eigene Erfahrung. Der Geruch wäre also nicht unbedingt eine wesentliche Eigenschaft der Körper, welche wir ätherische Oele nennen, ja nicht einmal die Destillirbarkeit, welche ihnen doch den Namen der flüchtigen Oele eingetragen hat. Viele derselben lassen sich nicht bis auf den letzten Tropfen destilliren.

Wenn man somit behaupten kann, dass sich keine Eigenschaft hervorheben lasse, welche ausnahmslos allen hierher

gehörigen Körpern zukäme, so ist doch die negative Behauptung richtig und durchgreifend, dass keines der in der Natur vorhandenen sogenannten ätherischen Oele ein ungemengter Körper, eine reine bestimmte chemische Verbindung sei. Dieses ist allerdings der Fall bei Senföl und Bittermandelöl, welche wir aber in der Natur nicht schon fertig gebildet vorfinden. Doch mag ja sogar hier noch eingewendet werden, dass das Senföl auch wohl von Cyanallyl begleitet auftreten kann. Und wenigstens aus Kirschlorbeerblättern erhält man das Benzaldehyd keineswegs vollständig rein; es ist, sehr im Gegensatze zu dem Oele der bittern Mandeln oder gar zu dem künstlich dargestellten, von rosenrother oder dunkelbrauner Farbe, also durch noch nicht näher gekannte Begleiter verunreinigt. Auch die zahlreichen nach der einfachen Formel $(C^5 H^8)^x$ zusammengesetzten Oele, die Terebene, scheinen immer noch Gemenge, vermuthlich von $C^{10} H^{16}$, $C^{15} H^{24}$, $C^{20} H^{32}$, zu sein und die schwache Gasentwicklung, welche schon in der Kälte eintritt, wenn man Natriumdraht etwa in Terpenthinöl legt, zeigt Sauerstoffgehalt an, wenn auch oxydirte Substanzen (Wasser?) z. B. in den Kohlenwasserstoffen der Abietineen und der meisten Aurantiaceen in nur höchst untergeordneter Menge vorhanden sein mögen.

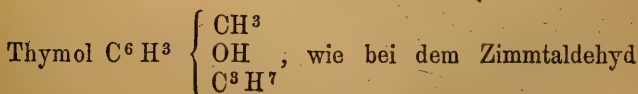
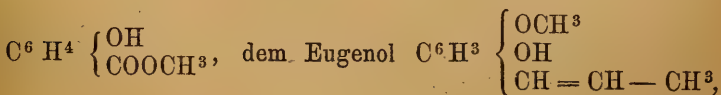
So muss denn überall, wo es sich um ätherische Oele handelt, immer wieder erinnert werden, dass sie Gemenge sind und zwar natürlicher Weise Gemenge in veränderlichen Verhältnissen. Es ist keine Gefahr, dass diese Thatsache verkannt werde, doch mögen als schlagende Belege hier genannt werden das Oel der Petersilienfrüchte und dasjenige der *Mentha rotundifolia*. Man erhält aus erstern $\frac{1}{2}$ Procent Oel und wenn das Destillat bei ungefähr 25° ruhig steht, so trennt es sich alsbald in nahezu gleiche Theile, indem sich der eine an die Oberfläche erhebt, der andere unter das Wasser sinkt; beide drehen die Polarisationssebene nach links, aber der letztere viel weniger. Das Oel der hier wild gewachsenen, in meinem Laboratorium destillirten *Mentha rotundifolia* zeigte im Juli 1876 bei 50 Mill. Säulenlänge $39,2^\circ$ Linksdrehung, aber eine im September des gleichen Jahres darge-

stellte Probe nur halb so viel. Diese wenigen leicht zu vermehrenden Beispiele beleuchten die obige Behauptung in recht auffallender Weise.

Weiterhin zeigt die tägliche Erfahrung, dass die chemischen und physicalischen Eigenschaften der ätherischen Oele, hauptsächlich der flüssigen, leichter ganz erheblichen Aenderungen unterliegen als dieses bei manchen andern organischen Substanzen der Fall ist.

Diese einfachen Betrachtungen nun enthalten schon die Widerlegung der Ansicht, dass das Drehungsvermögen eines ätherischen Oeles, welches überhaupt mit dieser optischen Eigenschaft ausgestattet ist, eine beständige oder nur wenig veränderliche Grösse sei und daher als scharfes Kennzeichen dienen könne. Es ist von vornherein zu einleuchtend, dass dieses unmöglich ist bei Körpern, welche nicht nur wechselnde Gemenge darstellen, sondern deren einzelne Bestandtheile ausserdem noch zu erheblichen Veränderungen leicht geneigt sind. Kaum ist daher jene Ansicht jemals bestimmt ausgesprochen worden, wenn sie auch weniger scharf ausgeprägt doch wohl gelegentlich durchblicken mag.

Eine geringe Minderheit der ätherischen Oele ist unfähig, die Polarisationsebene abzulenken, darunter merkwürdiger Weise gerade das Senföl und das Bittermandelöl, aber ausserdem auch noch einige andere Oele, über deren Constitution wir ebenfalls weit befriedigender unterrichtet sind als über die Mehrzahl der andern. Anisöl, Gaultheriaöl, Nelkenöl, Thymianöl, Zimmtöl gehören hierher, in so fern als ihren so sehr gut untersuchten Hauptbestandtheilen das Drehungsvermögen abgeht. Dasselbe wird in der That vermisst sowohl bei dem Anethol $C^6H^4 \begin{Bmatrix} O \cdot CH^3 \\ C^3H^5 \end{Bmatrix}$, dem Methylsalicylsäureester



$C^6H^5 - CH = CH - COH$ und ebenso wenig dreht der vorwiegende Bestandtheil des Sassafrasöles, das Safrol $C^{10}H^{10}O^2$, welches allerdings zur Stunde in Betreff seiner Constitution noch durchaus unaufgeklärt dasteht und nur erst Beziehungen zum Anethol $C^{10}H^{12}O$ und Eugenol $C^{10}H^{12}O^2$ ahnen lässt.

Senföl und Bittermandelöl drehen gar nicht, die 6 andern eben genannten Oele höchstens in sehr geringem Grade, aber nur weil sie begleitet sind von Spuren anderer Oele, vermuthlich vorwiegend Kohlenwasserstoffen*), welche die Polarisationsebene zu drehen vermögen.

Bei solchen Oelen nun, welche ohne Wirkung auf die Polarisationsebene sind, oder dieselbe nur um eine verschwindende Kleinigkeit drehen, ist die Prüfung mittelst des Polaristrobometers offenbar sehr geeignet, Zusätze von solchen Oelen zu verrathen, welchen Drehungsvermögen eigen ist. Man wird unleugbar Senföl, Bittermandelöl für unrein erklären müssen, welches nur die geringste Drehung zeigt und ebenso Anisöl, Sternanisöl, Gaultheriaöl, Nelkenöl, Rosenöl, Sassafrasöl, Zimmtöl, wenn dieselben im Rohre des Wild'schen Polaristrobometers von 50 Millimetern Länge mehr Drehung als einige wenige Grade zeigen. Aber der umgekehrte Schluss wäre nicht gerechtfertigt. Bieten nämlich die Proben dieser Oele keine Drehkraft dar, so sind betrügerische Zusätze der Möglichkeit nach noch keineswegs ausgeschlossen. Dass solche Flüssigkeiten, practisch gesprochen, zur Stunde dem Fälscher kaum bei der Hand sind, schliesst die Aufforderung nicht aus, dergleichen an dieser Stelle zur Sprache zu bringen, selbst auf die Gefahr hin, dass ein Betrüger gerade in diesen Zeilen willkommene Anleitung fände. Wenn es ein billiges ätherisches Oel gäbe, welches ohne Wirkung auf die Polarisationsebene wäre, so erhielte die Fälschung darin ein vortreffliches Verdünnungsmittel theurerer Oele, vorausgesetzt,

*) Von den Krystallen des Safrols lässt sich auch ein Phenol abgiessen; vergl. meine Notiz in Poggendorff's Annalen 158 (1876) 244 und daraus in Buchner's Repertorium für Pharmacie 25 (1876) 617.

dass dasselbe auch die übrigen geeigneten Eigenschaften besässe. Ein solches Oel findet sich, wenn wir etwa von dem noch zu erwähnenden Grasöle absehen, meines Wissens in der Natur nicht, kann aber leicht dargestellt werden. Unter den zahlreichen Sorten des Terpenthinöles giebt es links drehende und rechts drehende. Das amerikanische von *Pinus australis* Michaux und wohl auch von *Pinus Taeda* L., so wie das Oel unserer Fichte *Abies excelsa* drehen rechts, das französische Terpenthinöl von *Pinus Pinaster* Solander (*P. maritima* Poiret) und mehr noch das unserer Weisstanne, besonders der Zapfen, dreht stark nach links. Es bedarf keines Beweises, dass es unschwer gelingt, durch angemessene Mischung zweier in entgegengesetztem Sinne wirkender Oele ein Gemenge herzustellen, welches die Polarisationsebene nicht mehr beeinflusst. Ein solches Präparat könnte also, andern ebenfalls unwirksamen Flüssigkeiten zugesetzt, mittelst des Polaristrobometers nicht aufgefunden werden. Um sich gegen eine solche Fälschung zu schützen, deren Möglichkeit allein hier zu erörtern ist, müsste man die zu prüfende Waare durch langsame Destillation in eine Reihe von Antheilen zerlegen und jeden einzeln optisch prüfen. Es ist kaum denkbar, dass sich alle Antheile unwirksam erweisen würden; aber eine solche Untersuchung setzt ein ganz unverhältnissmässiges Opfer an Substanz voraus, woraus nur wieder der Schluss folgt, dass das Polaristrobometer selbst zur Untersuchung solcher Oele, welche gar nicht oder nur äusserst wenig drehen, nur unter Beachtung der eben erwähnten Verhältnisse ganz zuverlässige Dienste leistet. Zeigt ein solches Oel auch sonst keine Abweichung von den ihm zukommenden Eigenschaften, so mag ja wohl in seiner optischen Unwirksamkeit eine weitere Bestätigung seiner Echtheit erkannt werden. Für die Praxis jedoch erscheint dieses zu weit hergeholt, um so mehr als es gerade für die beiden ganz unwirksamen Oele, das Bittermandelöl und das Senföl, gar nicht an sonstigen ausreichenden Prüfungsmitteln fehlt.

Das Terpenthinöl übrigens steht in der erwähnten Eigenschaft keineswegs etwa allein da. Sainte-Claire Deville hat 1841 Elemiöl untersucht und links drehend gefunden. Ich habe mir solches Oel aus Manila-Elemi selbst dargestellt und daran das entgegengesetzte Drehungsvermögen wahrgenommen; es giebt also auch bei Elemiöl Abarten mit sehr weit aus einander gehenden optischen Eigenschaften.*) Ferner ist das Carvol, der Hauptbestandtheil der Oele des Kümmels und Dills, stark rechts drehend, während ein in chemischer Hinsicht damit übereinstimmendes Carvol aus Krauseminzöl links dreht.***) Ebenso giebt es auch verschiedene Campherarten $C^{10}H^{16}O$ und $C^{10}H^{18}O$ von entgegengesetztem Drehungsvermögen.***) Derartige Verhältnisse, das heisst die Existenz chemisch, nicht aber optisch identischer organischer Körper, kommen vermuthlich in der Natur nicht so selten vor, obwohl noch nicht allzu zahlreiche Beispiele aufgefunden worden sind, seit Pasteur 1849 in der Weinsäure den ersten, mit Recht berühmt gewordenen derartigen Fall nachgewiesen hat. Auch die Gummiarten liefern hierher gehörige Thatfachen. Arabisches Gummi dreht in Auflösung links, ebenso das senegambische; ich denke aber (1869) zuerst gezeigt zu haben, dass es auch rechts drehendes Gummi gibt, nämlich das der *Feronia elephantum* Correa.†) Scheibler††) hat ferner aus Zuckerrüben des Jahres 1872 ein rechts drehendes Gummi dargestellt und dieselbe Drehung auch an zwei Proben von Gummi aus *Senar*†††) gefunden. Jenes Feroniagummi ist vielleicht nicht streng als in chemischem Sinne identisch mit Arabin zu bezeichnen;

*) Vergl. Pharmacographia. p. 133.

**) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1876. 468 und daraus in Buchner's Repertor. 25. p. 280.

***) Buchner's Repertor. 23 (1874) 325.

†) Schweizerische Wochenschrift für Pharmacie 1869. No. 6; auch Wiggers'scher Jahresbericht der Pharmacie 1869. 154.

††) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1873, 613. 618.

†††) Vermuthlich identisch mit dem Suakim-Gummi vom Talhaume, *Acacia stenocarpa* Hochst. — Pharmacographia 208. 209.

noch weniger gilt dieses aber von den isomeren mit entgegengesetztem Drehungsvermögen ausgestatteten Alkaloiden. Chinin dreht links, Chinidin (Conchinin) rechts, aber trotz gleicher procentischer Zusammensetzung darf man kaum behaupten, das eine dieser Alkaloide sei das genaue Spiegelbild des andern und ebenso wenig ist dieses gestattet mit Bezug auf das links drehende Cinchonidin und das isomere rechts drehende Cinchonin. Es bleibt der Zukunft vorbehalten, ein Alkaloid nachzuweisen, von welchem ganz einfach ausgesagt werden kann, es existire in einer links drehenden und einer rechts drehenden Form, wie es bei vielen organischen Säuren, bei Zuckerarten, bei Campherarten und ätherischen Oelen der Fall ist.

Mischungen, worin das Drehungsvermögen einer Substanz zum Theil durch die entgegengesetzte Eigenschaft eines begleitenden Körpers aufgehoben wird, sind hiernach in der Natur zu erwarten und auch wirklich vorhanden. Das schon angeführte Elemiöl drehte allerdings stark rechts, scheint aber doch einen links drehenden Antheil zu enthalten. Destillirt man es in der Art, dass mit steigender Temperatur eine Reihe verschiedener Portionen aufgefangen werden, so zeigt sich das Drehungsvermögen derselben schwächer und schwächer und der Rückstand in der Retorte dreht schliesslich nicht mehr rechts, sondern schwach links. Und noch weit auffallender war mir das Verhalten des Oeles zu concentrirter Schwefelsäure. Das rohe Elemiöl drehte in einer nur 25 Millimeter langen Säule 5° rechts; *) ich trug es sehr allmählich unter möglichster Abkühlung in das vierfache Gewicht concentrirter Schwefelsäure, verdünnte dann mit viel Wasser und wusch das wieder abgeschiedene Oel aus, worauf es um $1^{\circ},7$ links drehte.

*) Für die vorliegenden Zwecke mag es genügen, die unmittelbaren Beobachtungsergebnisse mitzuthemen, welche vollkommen vergleichbar und controllirbar sind, wenn beigelegt wird, dass sie sich auf das Wild'sche Polaristrobometer beziehen und dass bei 10 bis 20° Lufttemperatur unter Anwendung der Natriumflamme (Chlornatrium) abgelesen wurde,

Sollten in der Natur selbst Einflüsse von derselben Wirkung zur Geltung kommen, wie der hier gewaltsam durch die Schwefelsäure hervorgerufene, so läge darin ein Grund mehr, das Drehungsvermögen der Oele als eine wenig beständige Eigenschaft aufzufassen. Derartige Vorgänge sind mir nicht unwahrscheinlich, seit ich an sehr lange aufbewahrtem, zuverlässig reinem Sabinaöle eine bedeutende Abschwächung des Drehungsvermögens wahrgenommen habe.*) Nicht minder auffallend ist die Thatsache, dass das Terpinhydrat $C^{10}H^{16}(OH^{22}) + OH^2$, welches so leicht schön krystallisirt aus den Oelen $C^{10}H^{16}$ dargestellt werden kann und auch in der Natur vorkommt, in Lösungen kein Drehungsvermögen besitzt, möge es aus links drehenden oder rechts drehenden Terebenen gewonnen sein. Dass auch das Cymen $C^6H^4 \begin{Bmatrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{Bmatrix}$, das sich aus so sehr vielen ätherischen Oelen erhalten lässt, ebenfalls nicht dreht, war von vornherein zu erwarten, da der Angriff der Agentien, welche dessen Bildung herbeiführen, ein sehr viel heftigerer ist als der zur Darstellung des Terpins erforderliche. Gewiss sind Fälle von Oelen, welche bei der Rectification ganz verschieden drehende Antheile liefern, sehr häufig und es wäre zu untersuchen, ob vielleicht durch die Destillation selbst Aenderungen herbeigeführt werden, was mir zwar nach einigen wenigen bezüglichen Versuchen nicht eben wahrscheinlich vorkommt.

Bei Terpenthin, die man ja auch in Betracht ziehen muss, wenn ätherische Oele in Frage stehen, finden sich sehr oft die Bestandtheile mit entgegengesetztem Drehungsvermögen ausgestattet. So z. B. dreht der Venetianische Terpenthin, wenigstens wenn er mit Aceton oder Benzin verdünnt wird, rechts, das daraus abdestillirte Oel links und das zurückbleibende Harz rechts. Ganz ähnlich verhalten sich auch die Terpenthine von *Pinus balsamea* L. (Canadabalsam) und *Pinus Picea* L. (Strassburger Terpenthin, von der Weisstanne).

*) Aehnliche Beobachtung an Terpenthinöl von Landolt, Berichte der Deutschen Chem. Ges. 1876. 907.

Es ist daher ganz allgemein anzunehmen, dass die Grösse der Drehung bei so gemischten Körpern wie die Mehrzahl der ätherischen Oele das Ergebniss verschiedener zusammenwirkender Factoren sein muss. Wären die Bestandtheile eines Oeles immer in demselben Verhältnisse gemischt, so würde freilich das Drehungsvermögen auch gleich bleiben können. Da aber die Natur in der Pflanze die ätherischen Oele in so bunter Abwechselung bereitet, so ist bestimmt zu erwarten, dass für ein und dasselbe Oel doch nicht immer gleiche Gewichtsverhältnisse statt finden. Dieses verräth sich z. B. schon bei der optischen Prüfung solcher Oele, welche bei weitem vorwiegend aus einem nicht drehenden und einem drehenden Antheile bestehen, wie Zimmtöl, Nelkenöl, Sassafrasöl u. s. w. Das sehr geringe Drehungsvermögen derselben zeigt sich bei verschiedenen Proben ungleich. Dazu wird sich noch ein anderer Umstand gesellen, nämlich der Einfluss eines Körpers, welchem das Drehungsvermögen abgeht, auf Substanzen, denen es zukommt. Es ist schon heute nicht mehr nöthig, Beweise dafür beizubringen, dass eine Verbindung unter sonst genau gleichen Umständen in verschiedener Weise auf die Polarisationsebene wirkt, je nachdem sie in diesem oder jenem Lösungsmittel enthalten ist und zwar eben in Lösungsmitteln, welche optisch ganz unwirksam sein können. Nicht nur die Natur dieser letztern ist aber von entscheidendem Einflusse, sondern oft sogar auch die Menge, so dass die specifische Drehkraft einer Substanz sich unter übrigens genau gleichen Umständen ändert, wenn sie in mehr oder weniger verdünnter Lösung beobachtet wird.*)

Ueber ätherische Oele liegen in dieser Hinsicht nur erst die Beobachtungen von Oudemans über Cubebenöl**) und Landolt's schöne Untersuchungen***) über Terpenthinöl und

*) Tollens, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1876. 1538. —

**) Naumann's Jahresbericht der Chemie 1873. 70 aus Ann. d. Ch. 166 (1873) 65.

***) Berichte der D. Chem. Gesellsch. 1876. 907. 914.

Campher vor. Auch bei Mannit*) und Alkaloiden sind höchst auffallende hierher gehörige Thatsachen aufgefunden worden. Hesse,**) z. B. hat gezeigt, dass Laudanin, in Natronlauge oder Chloroform gelöst, links dreht, aber in Form von Hydrochlorat in Wasser, Alkohol und Salzsäure kein Drehungsvermögen mehr äussert. Nach demselben Chemiker dreht Narcotin in Chloroform links, aber in Salzsäure rechts, Papaverin in Alkohol links, als Hydrochlorat in Wasser gar nicht. Ganz gewiss werden Beobachtungen in dieser Richtung bald lehren, wie allgemein solche Einflüsse vorkommen, welchen sich auch die ätherischen Oele unterworfen zeigen werden. Es ist höchst wahrscheinlich, dass Campherarten (Stearoptene), Ester, Ketone und andere der bisher in Oelen beobachteten Körper in Betreff ihrer eigentlichen optischen Eigenschaften durch Verdünnung mit Kohlenwasserstoffen berührt werden, mögen letztere nun optisch wirksam sein oder nicht, und umgekehrt. Also auch hier ein möglicher, wenn auch noch nicht erwiesener Factor. Es wäre denkbar, dass z. B. bei Fenchelöl etwas derartiges mit im Spiele ist, denn auffallender Weise dreht dasselbe immer, und zwar in sehr verschiedenem Grade rechts,***)) obwohl es, so gut wie das nur äusserst wenig drehende Anisöl, vorwiegend aus dem optisch indifferenten Anethol besteht.

Diesen Erörterungen und Thatsachen gegenüber lässt sich nun freilich einwenden, dass am Ende die Schwankungen in der Mischung der ätherischen Oele in Wirklichkeit ihre Grenzen haben müssen, so dass es denkbar wäre, für ein bestimmtes Oel solche Grenzzahlen festzustellen. In dieser Art ist es ja auch gelungen, für practische Zwecke das specifische Gewicht der Milch in bestimmte Zahlen einzuschliessen, deren Ueberschreitung sich fast ausnahmslos auf Fälschung zurückführen lässt. Bis zur Stunde liegen nun Beobachtungen an ätherischen Oelen in dieser Richtung eigentlich nicht in irgend

*) Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 1877. 93.

**) Ann. d. Ch. 176 (1875) 189 und folg.

***)) Pharmacographia 276.

grösserem Umfange vor. Wäre es aber auch wahrscheinlich, solche Grenzzahlen etwa für die in grösserer Menge auf dem Weltmarkte vorkommenden Oele zu ermitteln, so ist ein grosser Nutzen derselben kaum einzusehen, da ja, wie oben dargethan, Fälschungsmittel zu Gebote stehen, welche das Drehungsvermögen nicht berühren. Wir mögen als Beleg für diesen Satz nur das Rosenöl anführen, welches nur sehr wenig auf die Polarisationssebene wirkt. Mit sehr bewunderungswürdigem Instincte verwenden die Producenten des Rosenöles zur Verdünnung desselben das indische Grasöl, welches selbst ebenfalls nur wenig dreht. Ich finde z. B. bei einem solchen Oele, dem sogenannten Ingwer-Grasöl von *Andropogon Schoenanthus* L. eine Drehung von $3^{\circ},7$ nach links in dem Rohre von 50 Mm. Länge. Das nahe verwandte Citronella-Oel von *Andropogon Nardus* L. zeigte unter gleichen Umständen $1^{\circ},4$ Rechtsdrehung; als ich dasselbe der Rectification unterwarf, erhielt ich der Reihe nach Portionen von folgenden Drehungsvermögen:

	$5^{\circ},2$	$2^{\circ},8$	$0^{\circ},7$ links	$3^{\circ},4$	$7^{\circ},2$ rechts
übergegangen zwischen	150° u. 200°	200 u. 230	230 u. 236	250 u. 300	über 300°

Es ist daher sehr begreiflich, dass andere Proben des gleichen Oeles von vornherein Linksdrehung darbieten können, da es sich gemischt zeigt aus Antheilen von entgegengesetzten optischen Eigenschaften. Aehnlich scheinen sich alle diese wohlriechenden Oele indischer Gräser zu verhalten; auch das Lemon-Grasöl, Siri-Oel oder indische Melissenöl von *Andropogon citratus* DeC. dreht nur sehr schwach und zwar in der mir eben vorliegenden Probe $1^{\circ},6$ links bei 50 Mm.

Ganz ebenso erweist sich ein unzweifelhaft reines Bergamottöl als Gemisch rechts drehender, zwischen 170° und 240° siedender Antheile mit geringen Mengen viel schwerer flüchtiger, links rotirender Oele. Das rohe Oel z. B. zeigte bei 50 Mm. Säulenlänge 7° Rechtsdrehung, der bei 170° bis 195° übergehende Theil $13^{\circ},4$. Andere ebenfalls durchaus authentische Proben Bergamottöl schwankten von $8^{\circ},8$ bis

10°,4. Unzweifelhaft ist also auch hier ein genügender Spielraum für etwaige gut gewählte Zusätze vorhanden. Allerdings werden dieselben nicht vorzugsweise in den Oelen anderer Agrumi (Aurantiaceenfrüchte) zu wählen sein, unter welchen das Bergamottöl (wie auch das Neroliöl*) sich durch schwächeres Drehungsvermögen auszeichnet, da z. B. Limonenöl und Citronenöl mindestens doppelt so stark rechts drehen wie das Bergamottöl; ein selbst dargestelltes Limonenöl drehte 23°,4 rechts bei 50 Mm., aber ein anderes aus Mentone von gleichfalls verbürgter Reinheit**) unter genau gleichen Umständen 33°,4 rechts.

Ist es wünschenswerth, noch weitere Belege in dieser Richtung beizubringen, so nenne ich ferner das Cascarillöl, von dem ich folgende Erfahrungen mitzutheilen habe, die sich auf die Röhrenlänge von 50 Mm. beziehen. Selbst destillirtes Oel, etwa 10 bis 15 Jahre gut verschlossen aufbewahrt, 2°,9 links, von Gehe & Co. in Dresden gekauftes 1°,3 rechts, von Schimmel & Co. in Leipzig ebenfalls ungefähr 1° rechts (genaues Ablesen der braunen Farbe wegen nicht ausführbar). Hiermit steht also die Angabe von Franck***) sehr wohl im Einklange, dass dem Cascarillöle keine Drehkraft zukomme. Dasselbe ist auch wieder aus Antheilen von entgegengesetzten optischen Eigenschaften gemischt, welche sich in Franck's Probe genau ausgleichen mochten. Gladstone†) hingegen, dem wir eine grosse Zahl von Rotationsbestimmungen der Oele verdanken, fand Cascarillöl stark rechtsdrehend.

*) Pharmacographia 113. **) ibid. 108.

***) Jahresbericht von Wiggers und Husemann. 1868. p. 380.

†) Jahresb. der Chemie 1863. 546. — Ausser den eben erwähnten grössern Versuchsreihen über Drehungsvermögen ätherischer Oele von Franck und von Gladstone liegen bezüglich Beobachtungen noch vor von Luboldt im Wiggers'schen Jahresberichte der Pharmacie für 1860 p. 200 (aus Wittstein's Vierteljahresschrift IX. 552) und von Buignet, Journal de Pharm. et de Chimie 40 (1861) 261 und ferner ist eine gute Zahl solcher auch in der Pharmacographia niedergelegt, letztere alle authentische, meist selbst dargestellte Oele betreffend.

Anderseits ist es auffallend, bisweilen bei Oelen von höchst verwickelter Zusammensetzung doch ein ziemlich wenig schwankendes Rotationsvermögen zu treffen. Das Baldrianöl gehört hierher, indem darin Baldriansäure, Borneol (?), Valerol ($C^6H^{10}O?$), Valerën $C^{10}H^{16}$ längst nachgewiesen sind, denen ich noch einen prachtvoll blau gefärbten Antheil*) anzureihen habe, ohne dass nach meiner Ansicht damit die Kenntniss dieses vielfach merkwürdigen Oeles eine befriedigende Vollständigkeit erreicht hätte. Trotz der Anwesenheit aller dieser Bestandtheile und ohne Zweifel noch anderer mehr haben mir Proben des Oeles von verschiedener Herkunft ziemlich übereinstimmend 11° bis 13° Linksdrehung bei 50 Mm. Säulenlänge dargeboten. Um so merkwürdiger ist mir Luboldt's Befund,**) der doch ohne Zweifel ein echtes Oel in Händen hatte und demselben das Rotationsvermögen abspricht. Das Baldrianöl ist von einer höchst eigenthümlichen Färbung, welche die Beobachtung erschwert; sollte sich dieser Widerspruch dahin erklären, dass es Luboldt aus diesem Grund nicht mehr möglich war, die Drehung abzulesen?

Die Zusammenstellung der vorstehenden Notizen ist durch Fragen eines Freundes veranlasst worden, welcher sich über den practischen Werth der Rotationsbestimmungen zur Prüfung der ätherischen Oele zu orientiren wünschte. Die Antwort lässt sich hiernach ungefähr folgendermassen zusammenfassen:

1) Unter den Gemengtheilen ätherischer Oele gibt es sowohl drehende als nicht drehende.

2) Das Drehungsvermögen eines Oeles ist die Resultante der Drehkraft seiner einzelnen Bestandtheile.

3) Da diese letztern in wechselndem Verhältnisse im Oele vorhanden sind, so liegt darin ein erster Grund, weswegen ein und dasselbe Oel nicht immer gleiches Drehungsvermögen äussern kann.

4) Ein zweiter Grund ist darin zu suchen, dass auch ein einzelnes chemisches Individuum von bestimmter Zusammen-

*) Adolf Kopp, Archiv der Pharm. 209 (1876) 204.

**) Jahresbericht der Pharm. 1860, 200.

setzung, z. B. das Molecül $C^{10}H^{16}$, bei längerer Aufbewahrung chemischen Veränderungen (Aufnahme von O oder OH^2) unterliegen kann, welche sich auch auf die optischen Eigenschaften erstrecken.

5) Drittens wird die Drehung ferner beeinflusst durch die Qualität und die Quantität von Substanzen, welche selbst ohne Wirkung auf die Polarisationssebene sind.

6) Viertens wird man denselben Einfluss auch zu gewärtigen haben, wenn es sich um Gemenge handelt, worin mehrere optisch wirksame Substanzen vorhanden sind. Wie ungemein verwickelt sich diese Eigenschaften gestalten können und in ätherischen Oelen sicherlich gestalten müssen, leuchtet ein, wenn wir etwa von folgenden Ueberlegungen ausgehen. A sei ein optisch unwirksames Stearopten, aufgelöst in B, einem links drehenden Terebin und begleitet von C, einem daraus vielleicht durch Oxydation hervorgegangenen Oele, das rechts dreht. In erster Linie wird die Drehung des rohen Oeles abhängen von dem relativen Verhältnisse zwischen B und C; sollte C weit höher siedend als B, so wird schon ein etwas verschiedener Gang der Destillation grosse Verschiedenheiten im Oele einer und derselben Pflanze herbeiführen können. Weiterhin fragt sich, ob nicht die Gegenwart von A, ganz abgesehen von der reinen Thatsache der Verdünnung auf die optischen Eigenschaften von B und C einwirkt.

7) Erscheint somit die Drehkraft eines Oeles als Resultante verschiedener zusammenwirkender Kräfte, so ist ferner zu bedenken, dass selbst diese Resultante nach Satz 4 nicht als unveränderlich gelten kann.

8) Bei denjenigen Oelen, deren Hauptbestandtheil optisch unwirksam ist und bei den ganz unwirksamen, welche oben namhaft gemacht werden, könnte aus den dargelegten Gründen doch nur mit Vorsicht auf völlige Echtheit geschlossen werden, wenn sie keine oder nur sehr geringe Drehkraft äussern.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens der ätherischen Oele scheint mir hiernach nur eine untergeordnete practische Bedeutung beanspruchen zu dürfen.

Im Vereine mit andern Eigenschaften mag sie z. B. dazu verwerthet werden, etwa die Identität einer Oelsorte mit einer andern zu prüfen. Immerhin lässt sich meiner Anschauungsweise der Vorwurf machen, dass ähnliche Bedenken mit gleichem Rechte auch mit Bezug auf das specifische Gewicht und den Siedepunkt der ätherischen Oele zu erheben wären. Indem ich dieses zugebe, möchte ich immerhin bei einer eingehenden wissenschaftlichen Charakteristik eines Oeles die Bestimmung seiner Drehkraft noch weniger missen, aber die practische Bedeutung derselben einschränken und zwar so weit, dass ich denke, die practische Pharmacie könne dieses Moment, so äusserst interessant es auch ist, völlig ausser Betracht lassen.

Ueber das künstliche Senföl des Handels.

Von Dr. E. Mylius in Freiberg.

Vor etwa Jahresfrist enthielt die Pharmaceutische Zeitung den Auszug eines Vortrages, welchen Schacht über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand im Berliner Apothekerverein gehalten hatte. Damals der Pharmacie fernstehend, hatte ich nicht hinreichendes Interesse für den Artikel, um ihm die Beachtung zu widmen, welche er vom wissenschaftlich chemischen Standpunkte verdiente, erfasste vielmehr nur seinen an sich für den Chemiker sehr plausiblen practischen Kern: Das künstliche Senföl ist mit dem natürlichen chemisch vollkommen identisch und daher pharmaceutisch von demselben Werthe. „Substanzen, deren chemische Identität feststeht, müssen ja auch in ihrer Wirkung und in ihrem Handelswerth gleich sein“ — ist ja eine dem Chemiker sehr leicht passirende Voraussetzung, deren allgemein giltigen Werth in ihrem ersten Theil der Physiologe jedoch (man denke an Kaffee und Thee) nicht anerkennen mag, deren zweiten Theil die Weinbrauer auch noch vergeblich allgemeine Anerkennung zu verschaffen suchen. Der Hauptmenge nach übereinstimmende, chemisch gleichwerthige Substanzen können eben durch kleine, undefi-

nirbare Beimengungen auf Nerven und Sinne einen sehr verschiedenartigen Eindruck machen.

Halten wir uns hinsichtlich des Verbrauches von Senföl an Thatsachen, so scheint es, als ob die Empfehlung Schachts und die sachgemässe Versicherung, dass natürliches und künstliches Senföl chemisch identisch seien, der Verwendung des letzteren keinen bedeutenden Vorschub geleistet hat. Seit mehreren Monaten nach mehrjähriger Unterbrechung wieder practischer Apotheker, war Verfasser erstaunt, bei der Frage nach künstlichem Senföl von allen Reisenden grosser Droguenhandlungen zu vernehmen, dasselbe würde von ihren Häusern nicht vorrätbig gehalten, vielmehr nur auf Wunsch von Heine u. Co., und wie ich glaube noch einer anderen Leipziger Fabrik besorgt. Der Grund sei der, dass die Apotheker, welche einmal versuchsweise künstliches Senföl bezogen hätten, dasselbe zum zweitenmale nicht entnähmen, sondern sich darüber beklagten, dass es doch einen wesentlich anderen Geruch besitze als das aus Senf gewonnene Oel.

Um mir über den Gegenstand ein selbständiges Urtheil bilden zu können, bezog ich von einem Leipziger Hause $\frac{1}{2}$ Pfund künstliches Senföl, welches mir bestimmt als Heinesches Fabrikat bezeichnet und mit 51 Mk. das Kilo berechnet wurde, zu einer Zeit, während welcher natürliches Senföl etwa 71 Mk. kostete. Etwas später erhielt ich von einer anderen Leipziger Handlung 500 g. eines Senföls, welches nach späterer Ermittlung aus der Fabrik von Schimmel & Comp. stammte. Beide Proben besaßen eine bräunliche Farbe, welche hinreichend stark war, um auch den Senfspiritus zu färben, und einen keineswegs reinen Senölgeruch. Das bestimmt als Heinesches Product bezeichnete Oel verwendete ich trotzdem zur Darstellung von Senfspiritus, weil bei ihm der Nebengeruch nicht allzusehr auffiel und auch nicht so unangenehm war wie bei dem zweiten. Trotzdem würde ich zum zweitenmale kein künstliches Senföl von Heine beziehen, um es ohne vorhergehende Reinigung zu verwenden — der Ruf, dass es einen fremdartigen Nebengeruch besitzt, ist zu begründet. Mit der

anderen Probe von 0,5 Kilo wurde folgendermaassen verfahren.

Der fractionirten Destillation unterworfen lieferte dieses Product bei der ersten Destillation 30 g. von 55° bis 145° siedender Flüssigkeit, welche sich durch fortgesetztes Fractioniren in 4 g. Flüssigkeit von 45° — 68° Siedepunkt und Senföl zerlegen liess mit sehr geringen Quantitäten zwischen 68 und 145° siedender Flüssigkeit. Gleich nach der ersten Destillation war das Destillat 55 — 145° mit Wasser gewaschen worden. Das Waschwasser wurde mittelst Natronlauge, Eisenoxydul- und Oxydsalz u. s. w. auf Blausäure geprüft. Es ergab sich, dass diese in einer respectablen Quantität vorhanden war, welche jedoch nicht mehr sicher ermittelt werden konnte, da ihre Anwesenheit nicht rechtzeitig bemerkt wurde, um den Versuch noch quantitativ halten zu können. Nach einer vorgenommenen Titrirung mochte ihre Gesamtmenge etwa 0,1 g. HCl betragen haben, d. h. 0,02 Proc. vom angewendeten Senföl. Rhodanwasserstoff konnte nicht gefunden werden. Dagegen schied sich bei sehr starker Sättigung der wässrigen Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat eine geringe Menge einer alkoholischen oder ätherischen Flüssigkeit ab, welche nach dem Geruche zu urtheilen wohl Allylalkohol sein konnte, so problematisch dessen Anwesenheit im Senföl erscheinen muss.

Die aus dem leichtsiedenden Antheile des Senfüles herausfractionirte Flüssigkeit von 45° — 68° Siedepunkt besass ein sehr hohes specifisches Gewicht, starkes Lichtbrechungsvermögen und ätherischen, durch Senföl allerdings noch etwas verdeckten Geruch. Eine kleine Quantität in Alkohol gelöst mit Kalihydrat behandelt, lieferte eine Flüssigkeit, welche beim Verdampfen die charakteristischen seidenglänzenden Nadeln des xanthogensauren Kalis hinterliess. Die wässrige Lösung dieser Nadeln fällte Bleiacetat und Kupfersulfat gelb. Aus dem angeführten Verhalten geht hervor, dass der Hauptbestandtheil des leicht siedenden Antheiles des Senfüls Schwefelkohlenstoff war. Der noch bleibende Rest wurde mit wässrigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt.

Es entstand neben Rhodanammonium und Schwefelammonium (aus dem Schwefelkohlenstoff) sehr wenig Thiosinammin, so wenig, dass es nicht weiter untersucht wurde.

Um zu entscheiden, ob neben Allylsenföl noch ein niedriger siedendes Senföl zugegen sei, wurde der geringe von 70 bis 145° siedende Antheil mit wässrigem Ammoniak digerirt: Es bildete sich neben Rhodanammonium ein Thiosinammin von 74° Schmelzpunkt d. h. reines Allylthiosinammin. Mithin war kein leichtes siedendes Senföl vorhanden.

Die von 145 — 148° siedende Hauptmenge des Senföles, nach Hinzunahme der späteren Fractionen etwa 450 g. betragend, konnte füglich als reines Allylsenföl betrachtet werden. Schmelzpunkt des Thiosinamins ebenfalls 74°. Das Oel war farblos und ist auch jetzt noch, einen Monat nach der Destillation, ungefärbt, hatte einen sehr reinen Senfölgeruch und hinterliess auch nach dem Verdampfen keinen unangenehmen Beigeruch. Der wahre Senfölgehalt musste bei diesem Oel jedenfalls grösser sein als bei natürlichem Senföl, welches immer ziemlich bedeutende Quantitäten niedriger siedender Körper enthält.

Von 148° an begann der Siedepunkt plötzlich zu steigen, bis er 190° erreichte. Von da ab trat Zersetzung des etwa noch 15 g. betragenden dunkelbraunen Rückstandes ein; es entwichen sehr schwer flüchtige Dämpfe in geringer Menge, Cyan, Ammoniak, Basen von Pyridingeruch u. s. w.

Der von 148° bis 180° siedende Antheil des Oeles wurde, soweit dies durch 6 Destillationen möglich war, in Senföl und ein Destillat von 150 — 180° geschieden, und die Antheile 150° — 190° mit wässrigem Ammon bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Auch hier fand sich, dass das gebildete Thiosinammin bei 74° schmolz, ein Beweis, dass auch keine Senföle von höherem Siedepunkt als dem des Allylsenföles zugegen waren, dass also überhaupt, wie ja auch Schacht dargethan hatte, nur dies eine Senföl vorhanden war. Der durch Ammoniak nicht angreifbare Theil des schwersiedenden Oeles wurde abermals der Destillation unterworfen. Sein Siedepunkt lag jetzt zwischen 180° und

190°. Eine weitere — Zerlegung dieses Oeles, so wünschenswerth dieselbe auch gewesen wäre, konnte leider nicht ausgeführt werden, da seine Menge hierzu bereits zu sehr verringert worden war. Man musste sich daher begnügen, durch einige Versuche ungefährr seinen Charakter festzustellen. Die gelbe Farbe, der lauchartige an *Asa foetida* erinnernde Geruch, der hohe Siedepunkt und das hohe specifische Gewicht sprechen dafür, dass die Substanz ein Kohlenwasserstoffpoly-sulfid war. Abwesenheit von Chlor, Brom und Jod wurde durch Einschmelzen mit salpetersaurem Silber in ein Rohr und Erhitzen auf 200° festgestellt. Um zu entscheiden, ob die Substanz ein Polysulfid oder ein Sulfid (letzteres war nicht wahrscheinlich) sei, wurde der vorhandene Rest mittelst officineller Salpetersäure oxydirt. Hierbei bildete sich, wie dies für ein Polysulfid vorauszusehen war, Schwefelsäure und eine Sulfosäure, sowie ein in Wasser und Alkali unlösliches Harz. Allein gleichzeitig entwich auch, während sich nur wenig Stickoxyd bildete, ein salpetrigsaurer Aether, vom Geruche des salpetrigsauren Amyläthers, ein Zeichen, dass nicht sämmtlicher vorhandene Kohlenwasserstoff an Schwefel gebunden war, sondern auch Sauerstoffbindungen vorhanden waren. Alles in Allem genommen ist es nicht unwahrscheinlich, dass die schwersiedenden Schwefelkörper hauptsächlich aus Allyl-trisulfid bestanden, dessen Siedepunkt bei 188° liegt.

Fasst man die gewonnenen Resultate zusammen, so wurden in 1000 Th. käuflichen Senföls gefunden

0,2 Th.	Blausäure
8	- Schwefelkohlenstoff
922	- Allylsenföl (nach Hinzunahme des im Thio-sinamin gebundenen)
40	- Polysulfide, wahrscheinlich Allyltrisulfid
30	- unzersetzt nicht flüchtige stickstoffhaltige Schwefelkörper.

Dies ist ein ganz anderes Bild als Schacht uns von künstlichem Senföl gegeben hat. Sehr wahrscheinlich stand Schacht ein anderes, besser gereinigtes Product zu Gebote,

so dass er es kurz und bündig empfehlen konnte, oder seine Versuche haben sich auf kleinere Quantitäten Substanz erstreckt. Jedenfalls bin ich überzeugt, dass man bei Verarbeitung von 8 — 10 Kilo Senföl eine weit grössere Anzahl von fremden Beimengungen darin auffinden wird. Allein für unsere practischen Zwecke bedarf es einer so eingehenden Untersuchung nicht. Ich glaube vielmehr nach den im Vorstehenden erwähnten Versuchen zu dem Ausspruch berechtigt zu sein: Das Senföl des Handels ist keine einheitliche Substanz und wenn es auch als im Betracht kommenden wirk-samen Bestandtheil nur Allylsenföl enthält, so ist seine Verwendung doch nicht unbedingt zu empfehlen. Auf das Vorhandensein der doch nur geringen Mengen Cyanwasserstoff und Kohlenbisulfid lege ich hierbei nicht einmal grossen Werth, wenn auch ihr Vorhandensein zum mindesten nicht gerade lobenswerth erscheint, allein die vorhandenen Polysulfide ertheilen ihm, wenn sie in der Menge vorkommen, welche mein Object enthielt, einen so widerwärtigen Geruch, dass meine Collegen mit Recht gegen künstliches Senföl Miss-trauen hegen. Allein ebensowenig wie ich das künstliche Senföl unbedingt empfehlen kann, darf ich es unbedingt verwerfen. Vielmehr kann man mit Recht die Erwartung hegen, dass, wenn die Fabrikanten ihrem Product eine bessere, übrigen leicht ausführbare, Reinigung angedeihen lassen und es möglich ist trotzdem den Preis unter dem des natürlichen Senföles zu halten, das jetzt nur zu wohlberechtigte Miss-trauen verschwinden wird. In Bezug auf den Preis scheint es mir nicht der Frage zu unterliegen, ob das künstliche Senföl auch im besser gereinigten Zustande mit dem natürlichen concurriren kann. In dem oben angeführten Versuch gelang es 440 g., d. h. 88 Proc. des Senföls gleich bei der ersten Destillation farblos und von reinem Geruch zu gewinnen. Weitere 2 bis 3 Proc. wurden noch aus den niederen und höheren Fractionen abgeschieden, so dass der gesammte Verlust etwa 10 Proc. betrug. Die Preisdifferenz zwischen künstlichem und natürlichem Senföl aber beträgt etwa 20 Proc. zu Gunsten des ersteren. Der Fabrikant vermag jedenfalls

die Reinigung mit weit günstigeren Resultaten auszuführen, als dies bei einem kleinen Laboratoriumversuch geschehen konnte.

Das Vorhandensein der aufgefundenen Beimengungen übrigens kann durchaus nicht Wunder nehmen. Von absichtlichen Zusätzen ist offenbar nicht im Geringsten die Rede. Das Versuchsobject bestand vielmehr sehr wahrscheinlich aus dem nicht weiter verarbeiteten Product der trockenen Destillation eines Gemenges von allylschwefelsaurem Salz und Rhodankalium. Nur dieser Weg möchte für die fabrikmässige Gewinnung des Senföles dienen, nicht aber die in pharmaceutischen (z. B. Hagers Commentar zur Pharmacopöe) und wissenschaftlichen Werken oftmals angeführte Methode der Darstellung aus Jodallyl und Rhodankalium. Ein Blick auf die Preise von Jodallyl und Senföl zeigt sofort die Unmöglichkeit der Rentabilität dieser Methode. Unter allen Umständen wird Allylalkohol das Ausgangsproduct des Senfölfabrikanten bilden.

Bei der Umsetzung von Sulphocyankalium mit Alkoholderivaten, selbst in alkoholischer Lösung habe ich das Abspalten von Blausäure und die Bildung organischer Sulphide immer beobachtet. Ob Schwefelkohlenstoff bei der trocknen Destillation von Rhodankalium auftritt, ist mir nicht bekannt. Unwahrscheinlich aber ist dies nicht, da andere nicht flüchtige Rhodanverbindungen denselben bei der Erhitzung liefern.

Eigenschaften des Resorcins.

Vorläufige Mittheilung.

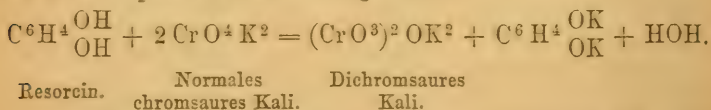
Von Dr. Richard Godeffroy.

Das Resorcin ist bekanntlich ein Dihydroxylbenzol und zwar, wie Th. Petersen*) angegeben hat, ein 1,3 oder Metadihydroxylbenzol, es hat demnach alle Eigenschaften der

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874. 180.

Phenole und sollte sich auch gegen chemische Agentien wie letztere verhalten.

Eine Eigenschaft der Phenole ist, dass ihr Hydroxylwasserstoff leicht durch Metalle substituirt werden kann, wodurch die sogenannten Phenylate entstehen, diese sind aber wenig beständig und geben schon beim Erwärmen der Lösung wieder freies Phenol; ebenso werden die Phenylate durch Zusatz irgend einer Säure zersetzt. Das Resorcin scheint nun, wie ich gefunden habe, diese allgemeine Eigenschaft der Phenole nicht vollkommen zu theilen. Kocht man nemlich normales chromsaures Kali mit etwas wenig Resorcin, so färbt sich die Flüssigkeit sofort dunkelroth und man kann leicht mittelst der gewöhnlichen Reagentien nachweisen, dass sich dichromsaures Kali gebildet hat. Ob hierbei beide Hydroxylwasserstoffe des Resorcins durch Kalium ersetzt werden, ob daher der hier stattfindende Process folgender Gleichung entspricht, wird eine spätere Untersuchung lehren:



Kocht man ferner Resorcin mit Ferricyankalium (dem rothen Blutlaugensalz), so entsteht sofort Ferrocyankalium, dessen Bildung man durch die gewöhnlichen Reagentien leicht nachweisen kann. Es fragt sich, wie hier die Reaction verläuft, da eine Ueberführung des rothen Salzes in das gelbe nur durch einen ganz complicirten Process erklärt werden könnte.

Wien, Laboratorium der pharmaceutischen Schule.

Im November 1875.

Weitere Studien über weniger bekannte Gifte.

Von Professor Th. Husemann.

Meine im Laufe der letzten Jahre unternommenen Versuchsreihen zur Prüfung verschiedener von französischen und englischen Pharmakologen formulirter Gesetze über die Ab-

hängigkeit der Wirkung giftiger Substanzen von ihrer Zusammensetzung haben ausser den bereits im Archiv erörterten Gruppen und Reihen gleichartiger Körper (Alkalimetalle, Phenole, Glykoside) auch noch mehrere andere betroffen. Wenn sich hierbei auch keine solche Facta ergeben haben, welche auf die bisherigen modernen Anschauungen über den Grund der Giftwirkung so modificirend wirken wie unsere Versuche mit Lithium auf das Rabuteau'sche Gesetz von den Beziehungen der Action metallischer Gifte zu ihrem Atomgewichte und unsere Experimente mit Thymol auf die von Richardson aufgestellte Theorie der Abhängigkeit der relativen Grösse der Giftigkeit der einzelnen Angehörigen homologer Reihen von ihrem Kohlenstoffgehalt: so haben sich doch bei einzelnen manche weniger bekannte toxikologische Thatsachen eruiren lassen, welche eine gedrängte Darstellung in dieser Zeitschrift eo ipso rechtfertigen. Ich werde mich für dieses Mal auf einige Notizen über die giftigen Wirkungen der Ammoniakverbindungen und des Trimethylamins beschränken, über welche Herr Doctor A. Selige unter meiner Leitung verschiedene Experimente angestellt hat, von denen die auf Trimethylamin bezüglichen in der Inauguraldissertation des Genannten*) veröffentlicht sind.

Dass das kaustische Ammoniak ein Gift ist und in allen Handbüchern der Toxikologie als solches abgehandelt wird, ist eine bekannte Thatsache, ebenso weiss man, dass kohlen-saures Ammoniak und brenzölig kohlen-saures Ammoniak als giftig bekannt ist. Man denkt bei den Vergiftungen mit diesen Stoffen vorwaltend an deren kaustische Action, welche sich beim Verschlucken von Salmiakgeist auf der Zunge, im Halse, in der Speiseröhre und im Magen geltend machen kann, ohne dass sich ein erheblicher Unterschied von den durch andere kaustische und kohlen-saure Alkalien zu Stande gebrachten Veränderungen zu erkennen giebt. In der Regel ist freilich eine Differenz gegeben, in dem Freiwerden von Ammoniak aus den betreffenden Lösungen, welches in Gasform

*) Einige Versuche über Trimethylamin. Gött. 1875.

in die Respirationsorgane gelangt und dort entzündliche Affectionen von verschiedener Intensität hervorruft, wie solche auch in andern Fällen durch Inhalation von Ammoniakdämpfen hervorgerufen werden. Die Vergiftung mit den genannten Stoffen bietet auch noch den Unterschied, dass wenigstens in einzelnen Fällen der Tod ausserordentlich rasch eingetreten ist, offenbar im Zusammenhang mit der Affection der Luftwege, welche raschen Erstickungstod zu Wege brachte; denn da, wo die Athemwege nicht alterirt waren, beobachtete man bezüglich der Zeit des Eintritts des letalen Endes der Vergiftung nichts Abweichendes von den Verhältnissen der corrosiven Vergiftung überhaupt. Van Hasselt hat in seiner Giftlehre auch als Unterschied der Ammoniakintoxication von der Vergiftung durch Aetzkali, Mineralsäuren u. s. w. das Vorhandensein von Krämpfen während der ersteren angegeben; man findet indessen bei Durchmusterung der Vergiftungsgeschichten bei Menschen kein Beispiel, wo exquisite tonische oder klonische Convulsionen im Verlaufe der Ammoniakintoxication die Aufmerksamkeit der behandelnden Aerzte in Anspruch genommen haben und es scheint daher dieses Unterscheidungsmerkmal wesentlich aus Thierversuchen abstrahirt, insofern es längst bekannt ist, dass Injection von Salmiakgeist in die Venen zum Auftreten von tetanischen Convulsionen Veranlassung giebt. Man kann für die Thatsache, dass derartige Krämpfe bei der Vergiftung von Menschen durch kaustisches und kohlen-saures Ammoniak in grossen Mengen sich durchgängig nicht finden, zwei Erklärungsversuche aufstellen. Zuerst ist es möglich, dass bei Ingestion in den Magen das Ammoniak vermöge seiner chemischen Affinität zu den Constituentien der Magenwandungen und des Magen-inhalts von diesen in Beschlag genommen wird, um neue Verbindungen zu bilden, welche entweder nicht resorbirt werden oder keine giftige entfernte Wirkung äussern. In zweiter Linie wäre auch zu erwägen, ob bei den grossen Mengen Salmiakgeist, die bei derartigen Intoxicationen in der Regel in Frage kommen, die Reizung der Centren, von denen die Erregung der betreffenden Krämpfe ausgeht, nicht rasch in

das Gegentheil, in Lähmung umschlägt und somit die Krämpfe nur rudimentär oder gar nicht zur Beobachtung des Arztes gelangen, weil die Erregung in kürzester Frist vorüber ist. Wir kennen ja in der Carbolsäure auch ein Gift, welches bei Kaninchen, Katzen und andern warmblütigen Säugethieren, ebenso bei Vögeln die heftigsten Krämpfe hervorruft, während die Casuistik der Carbolsäurevergiftung beim Menschen das fragliche Symptom vermissen lässt. Eine vollständige Analogie des Ammoniaks mit der Carbolsäure ist indess nicht vorhanden, da Phenol auch beim Frosche keine Convulsionen hervorruft, auf welche Thiere Ammoniakalien in entschiedener Weise tetanisirend wirken.

Welche Erklärung man nun auch für die richtige halten mag, so viel steht fest, dass kaustisches und kohlen-saures Ammoniak eine entfernte Wirkung besitzen, welche auf das Nervensystem gerichtet ist, durch das Auftreten von Krämpfen sich charakterisiren und bei sehr grossen Gaben selbst zum Tode führen kann. Es ist ein längst erwiesenes pharmakologisches Factum, dass die Verbindungen eines und desselben Metalles, beziehungsweise Alkaloids, so weit sie löslich und resorbirbar sind, stets qualitativ gleich entfernte Wirkungen hervorrufen. Es ist somit a priori einleuchtend, dass auch andere Ammoniaksalze eine toxische Wirkung haben müssen, wenn sie in grösseren Dosen eingeführt werden, und dass bei diesen, da sie nicht wie das kaustische Ammoniak von Eiweissstoffen in Anspruch genommen werden, stärkere Wirkungen auf das Nervensystem erwartet werden dürfen. Trotz dieses berechtigten Schlusses betrachtet man jedoch in der Praxis weder das Chlorammonium noch das essigsäure und phosphorsaure Ammoniak als eigentlich giftige Substanzen, ja begegnet häufig genug der Ansicht, dass man es mit relativ harmlosen Stoffen zu thun habe. Von der Feststellung einer Maximaldosis ist selbstverständlich keine Rede, und sogar die neueste Schweizer-Liste der Maximaldosen, welche Bromkalium und salpetersaures Kali mit einer höchst erlaubten Einzeldosis von 4 g. aufführt, hat den Salmiak oder ein anderes Ammoniumsalz der Aufnahme nicht gewürdigt

und doch ist, wie ich nach meinen Versuchen behaupten kann, Chlorammonium ein Gift, welches mit dem Bromkalium und dem Kalisalpeter vollkommen zu rivalisiren vermag. Für ein Kaninchen von 3 Pfd. Schwere wirkt ein g. Chlorammonium, wenn man dasselbe in wässriger Lösung unter die Haut spritzt, tödtlich, somit dieselbe Menge, welche für Bromkalium und überhaupt für Kaliverbindungen als tödtlich ermittelt wurde. Es werden durch unsere Versuche in dieser Beziehung die Angaben von Dujardin-Beaumetz*) bestätigt. Die Giftigkeit des Salmiaks, welche in neuerer Zeit auch Böhm**) betonte, ist übrigens keine neu entdeckte Thatsache, vielmehr reicht die Kenntniss derselben zurück bis ins Ende des 17. Jahrhunderts. In dem bekannten Sammelwerke von Wibmer***) findet sich die Angabe, dass im Jahre 1678 William Courten 1½ Drachme Salmiak in 2½ Unzen lauwarmen Wassers aufgelöst, in die Jugularvene eines Hundes injicirte, welcher danach unter allgemeinen Convulsionen zu Grunde ging. Aehnliche Infusionsversuche wurden im Laufe des vorigen Jahrhunderts noch von verschiedenen anderen Experimentatoren an Hunden und Pferden angestellt, wobei sich ebenfalls die convulsionserregende Wirkung des Salmiaks herausstellte. An die in dieser Beziehung zu nennenden Forscher Sprögel†) und Viborg††) schliessen sich Fabroni, Smith, Gaspard und Örfila,†††) von denen die beiden Ersten auch für andere Thierspecies und Thierclassen (Katzen, Tauben, Frösche) einerseits und für die interne Einführung andererseits die Giftigkeit des fraglichen Salzes nachwiesen. Am Kaninchen hat Arnold*†) experimentirt,

*) Bull. de Thérap. Avril 30. Mai 15. 1873.

**) Böhm, Archiv f. experimentelle Pathologie. B. II. H. 5. p. 364.

***) Die Wirkung der Arzneimittel etc. I. p. 141.

†) Diss. circa Venena. Gotting. 1785.

††) Nordisch. Archiv d. Natur- und Arzneikunde. B. III. H. 2. p. 104. 1802.

†††) Vgl. Scheel in Nordisch. Archiv. B. III. H. 2. p. 230. Auch in Frank's Mag. III. p. 681.

*†) De vi et usu salis ammoniaci. Heidelbergae 1826.

und 25 Gran vom Magen aus letal gefunden. Ihm folgte in Deutschland Mitscherlich, dessen ebenfalls an Kaninchen angestellten Versuche*) besonders über die Einwirkung des Salmiaks auf die Schleimhaut des Magens Licht verbreiten.

Trotz dieser gewiss sehr ausgedehnten Reihe von Versuchen, welche die Giftigkeit des Salmiaks für Thiere erweisen, ist die Thatsache der Giftigkeit desselben geradezu dem Gedächtniss entschwunden, vielleicht weil der tägliche Gebrauch des seit dem vorigen Jahrhundert namentlich in Deutschland bei den Aerzten in ganz besonderer Gunst stehenden und gegen die verschiedenartigsten Krankheiten verwendeten Salzes, das bei Jung und Alt in Gebrauch gezogen wurde, es fast unmöglich scheinen liess, dass man es mit einer toxischen Substanz zu thun habe. Man konnte an das Vorhandensein eines Giftes nicht glauben, weil Tag aus Tag ein die beim Arzte so beliebten Salmiakmixturen von den Kranken zwar meist nicht mit Behagen, aber doch mit anscheinendem Nutzen und gewiss ohne jeden Schaden consumirt wurden und weil selbst bei den hohen Dosen, welche einzelne Therapeuten bei gewissen Krankheiten zu verordnen pflegten, beunruhigende Erscheinungen nicht hervortraten. In meinem Handbuche der Toxikologie 1862, in welches ich das bis dahin beobachtete Material über toxische Wirkungen des Salmiaks bei Menschen und Thieren aufnehmen zu müssen geglaubt habe, konnte ich keine Thatsache aufnehmen, welche beim Menschen etwas Anderes wie örtliche Störungen nach dem Gebrauche grösserer oder namentlich nach dem zu lange fortgesetzten Gebrauche steigender Gaben darthaten. Dass nach grossen Dosen Durchfälle und Kolikschmerzen entstehen können, beweisen Beobachtungen von Jacquot und Oesterlen,**) welche zugleich den Beweis liefern, dass die toxische Dosis eine relativ hohe für den Menschen ist, indem der betreffende Patient Oesterlens zwei Unzen Salmiak ohne andere Fol-

*) Lehrbuch der Arzneimittellehre II. p. 255.

**) Heilmittellehre. 4. Auflage. p. 556.

gen als Kolikschmerzen und wässrige Stühle nahm. Es kann das Auftreten derartiger Störungen seitens des Darms nicht auffallen, wenn wir ins Auge fassen, dass in Bezug auf seine Diffusionsverhältnisse das Chlorammonium sich nicht wesentlich verschieden vom Chlornatrium und Chlorkalium zeigt, von denen wir wissen, dass sie bei Zuführung in grösseren Dosen und stärkerer Concentration in den Magen in ganz analoger Weise den Tractus afficiren. In der Tabelle von Harzer *) über die endosmotischen Aequivalente verschiedener Salze steht Chlorammonium mit 3,882 in der Mitte zwischen Chlorkalium (3,891) und Chlornatrium (3,710). Zum Theil auf diese entzündungserregende Wirkung des leicht diffundirenden Salzes, zum Theil vielleicht auf die lösende Einwirkung des Chlorammoniums auf Mucin sind auch jene chronischen Intoxicationsfälle zu beziehen, welche man nach sogenannten Salmiakcuren, wie sie früher bei Stricturen der Urethra, Leberleiden und Fettsucht gebräuchlich waren beobachtete, wo man mit 2 — 4 g. pro die begann und durch allmähliche Steigerung um 4 g. von 3 zu 3 bis 4 Tagen endlich bis auf 16 — 24 g. stieg, so dass der Kranke während der Cur mindestens $\frac{1}{2}$ Pfd. Salmiak consumirte. Ein solches chronisches Salmiakvergiftungsbild wird uns von Gumpert **) dahin geschildert, dass es in jeder Beziehung dem „Status pituitosus“ gleiche, verziert aber dabei so mit Arabesken, welche an Hahnemannianen erinnern, z. B. mit einem durch den Salmiak hervorgerufenen sieben-tägigen Fieber, dass man um die Deutung des Ganzen verlegen wird. Dass der Tractus und die übrigen Schleimhäute dabei besonders afficirt sind, beweist das Vorhandensein von schleimigen oder wässrigen Durchfällen, das auch hier auftritt, der Appetitmangel, das fortwährende Räuspern der Kranken; der Zusammenhang des ohne Zweifel bestehenden sub-acuten Magendarmkatarrhs mit der von G. weiter constatirten Körperschwäche, Trägheit, Abgeschlagenheit, mit dem Riesel-

*) Arch. f. physiol. Heilkunde 1856. 194.

**) Medicinische Zeitung des Vereins für Heilkunde in Preussen 1838. 36. p. 179.

gefühl und dem Fieber ist nicht klar gezeichnet, und es bedarf hier der Leuchte der Thierversuche, um zu erkennen, ob auch durch subcutane Einführung Chlorammonium analoge Erscheinungen herbeiführen kann, welche so als Folge constitutioneller Einwirkung anzusehen sein würden. Erscheinungen seitens der Nervencentra waren bis in die neueste Zeit hinein nicht bekannt und Gumpert und andere Schriftsteller, welche über derartige Salmiakcuren berichten, betonen es ausdrücklich, dass eine besondere Einwirkung auf das Rückenmark oder Aufregung im Blutgefäss- oder Cerebralsystem durch die grössten medicinalen Gaben des Salmiaks nicht hervorgerufen würden. Man wird dies Ausbleiben der nervösen Phänomene wahrscheinlich auf den Umstand zu beziehen haben, dass „die Mauserung der Darmepithelien“ oder richtiger gesagt die Schleimanhäufung im Verlaufe der Salmiakcuren ein Hinderniss in den Weg stellt und dass die bei Weitem grösste Quantität des eingeführten Salzes unter solchen Verhältnissen mit den schleimigen oder verflüssigten Excreten der Körper wieder verlässt. Inzwischen kann nach einer neueren Beobachtung von Crichton Browne*) die höchst gefährliche Wirkung enormer Dosen von Salmiak nicht bestritten werden. Der Fall betrifft einen Irrsinnigen, welcher eine nicht genau bestimmbare Quantität von Krystallen und Pulver von Salmiak (derselbe war ihm zur Zerkleinerung behufs der Darstellung eines Kittes gegeben) in selbstmörderischer Absicht verschlang und danach ausser Leibschmerzen, Magenschmerzen, Uebelkeit auch heftige Gehirnerscheinungen (Schwindel, Singen vor den Ohren, Sehstörungen, Delirien) und ausgebildete tetanische Anfälle bekam und nur mit grosser Mühe vom Tode gerettet wurde.

Es ist hiernach gewiss gerechtfertigt, auch einmal in einer pharmaceutischen Zeitung auf die in Vergessenheit gerathene Giftigkeit des Salmiaks hinzuweisen, von welchem übrigens die Aerzte, wie Böhm in seiner oben angeführten Arbeit hervorhebt, in Folge der ausschliesslichen Verwendung

*) Lancet 1868. June 6. p. 761.

desselben zur Veränderung von Secretionen die erregende Wirkung vielfach aus dem Gedächtniss verloren haben. Es gilt dies selbst von namhaften Pharmakologen, unter denen z. B. Buchheim geradezu dem Salmiak die erregende Wirkung, welche den übrigen Ammoniakalien zukomme, abspricht. Der oben erwähnte Fall von Crichton Browne beweist zur Evidenz, dass das Chlorammonium in toxischen Dosen beim Menschen nicht allein eine erregende Wirkung auf das Rückenmark, wodurch es nach Art des Strychnins die heftigsten tetanischen Krämpfe hervorzurufen vermag, sondern noch eine solche auf das Grosshirn besitzt, welches sich wenigstens bei prädisponirten Individuen durch psychische Erregungszustände kund giebt. Die excitirende Wirkung des Salmiaks auf das Gefässsystem war den alten Aerzten wohl bekannt und wurde desshalb das Mittel bei bestehenden fieberhaften Zuständen möglichst vermieden, wie dies in neuerer Zeit noch Werber*) ausdrücklich fordert.

Wenn das Chlorammonium ein Gift ist, welches eigenthümliche entfernte Erscheinungen hervorbringt, so lässt sich a priori schliessen, dass auch die übrigen Ammoniaksalze eine in derselben Richtung sich äussernde giftige Wirkung besitzen müssen. In der That tritt diese Wirkung selbst bei einem Salze ein, von welchem man aus der Analogie mit gleichartigen Verbindungen eher eine sedirende Action annehmen sollte. Vollkommen richtig ist die Angabe von Eulenburg und Guttman**), dass Bromammonium bei Fröschen einen dem Strychnintetanus ähnlichen Zustand erregt. Böhm und Lange (a. a. O.) haben auch die Giftigkeit des schwefelsauren Ammoniaks für Säugethiere dargethan. Dasselbe gilt aber auch für andere unorganische Verbindungen des Ammoniaks, welche mit Ausnahme des durch Entbinden von Schwefelwasserstoff vorzugsweise toxischen Schwefelammoniums und des als Blausäurepräparat

*) Specielle Heilmittellehre. B. II. p. 306.

**) Centralblatt f. die medicin. Wissensch. 1867. 22. Archiv f. patholog. Anatomie X. p. 1.

wirksamen Cyanammoniums in gleicher Richtung wie Chlorammonium den Organismus beeinflussen. Aber auch die Verbindungen des Ammoniaks mit organischen Säuren, z. B. Ammonium aceticum und verschiedene jener Ammoniaksalze, welche die Pharmacopöen aus dem zweifelhaften Schatze der Arzneykunde des vorigen Jahrhunderts gerettet haben. Der relative Grad der Giftigkeit aller dieser Verbindungen entspricht im Wesentlichen der in jedem einzelnen Salze enthaltenen stöchiometrisch berechneten Menge NH^3 . Es ist dies ganz dem Gesetze gemäss, welches wir überhaupt für die Verbindungen von Metallen statuiren können, vorausgesetzt dass nicht durch Zersetzung eine andere giftige Verbindung frei wird, wie z. B. in den eben erwähnten Verbindungen des Ammoniaks mit Schwefel oder Cyan, oder dass die Giftigkeit des zweiten Componenten die des fraglichen Metalles bedeutend übertrifft, wie dies bei den Verbindungen des Ammoniaks mit arseniger Säure und Arseniksäure der Fall ist. Im Uebrigen können auch verschiedene andere Verhältnisse die Reihenfolge der einzelnen Metallverbindungen nach ihrer Giftigkeit modificiren, theils im Allgemeinen, theils namentlich in Bezug auf bestimmte Applicationsstellen. Da, wo gewisse Verbindungen eine besondere Affinität zum Eiweiss besitzen, in Folge wovon ihnen eine ausgesprochene kaustische Action zukommt, werden sich dieselben bei Einführung in den Magen für den Organismus schädlicher erweisen als Salze desselben Metalles, welche eine grössere Menge des letzteren in sich schliessen. So ist bei interner Einführung das kohlen-saure Ammoniak giftiger für den Menschen als das Chlorammonium, insofern durch ersteres eine Anätzung der Magenwandungen bedingt wird, deren Erscheinungen, wie bereits oben bemerkt, das Bild der entfernten Ammoniakvergiftung völlig überdecken.

Es kann nicht meine Absicht sein, an dieser Stelle mich ausführlich auf die Darstellung der physiologischen Wirkung des Chlorammoniums und der Ammoniakalien überhaupt einzulassen, um so mehr als in neuester Zeit zwei ausgezeichnete deutsche Arbeiten über die Ammoniakalien, die bereits

mehrfach erwähnte Studie von Böhm und Lange und eine gleiche von Funke und Deahna*) erschienen sind und ich über meine abweichenden Auffassungen mich bereits an einem andern Orte**) ausgesprochen habe.

Das Trimethylamin, welches im Jahre 1858 der russische Arzt Avenarius***) unter dem Namen Propylamin in die *Materia medica* einführte, indem er ihm auf Grund zahlreicher Erfolge den Ruf eines Specificums gegen Rheumatismus vindicirte. Das Mittel scheint in den Jahren nach seiner Empfehlung vielleicht wegen seines unangenehmen Geruches und schlechten Geschmacks (Oesterlen nennt es „allzujuchtenmässig“) ausserhalb Russlands wenig Anklang gefunden zu haben, so dass die Literatur dieser Jahre, so weit sie uns zugänglich war, kaum etwas Besonderes über die Wirksamkeit dieses Stoffes enthält. Erst in der allerneuesten Zeit hat derselbe wiederum die Aufmerksamkeit des medicinischen Publikums auf sich gezogen, indem durch warme Empfehlung des fast in Vergessenheit gerathenen Mittels in der im Jahre 1870 erschienenen Strassburger These von Lagrange, †) welche die günstigen Effecte des Trimethylamins gegen verschiedene Gelenkerkrankungen rheumatischen Ursprungs auf Grund von 9 Beobachtungen am Krankenbette hervorhob, eine grössere Zahl von Untersuchungen hervorgerufen wurde, die von verschiedenen Pariser Klinikern und Aerzten im Jahre 1873 theils mit der in Rede stehenden Basis selbst, theils mit einem daraus dargestellten Salze, dem chlorwasserstoffsäuren Trimethylamin, angestellt worden sind. Besonders waren es Béhier und Roger, deren Erfahrungen im Hôtel Dieu und im Hôpital des enfants in einer

*) Archiv für die gesammte Physiologie. B. IX. H. 8 und 9. p. 416. 1874.

**) Archiv für experimentelle Pathologie. Bd. VI. H. 1. p. 55. 1875.

***) Medicinische Zeitung Russlands 1856. Canstatt's Jahresber. 1858. Bd. IV. p. 111.

†) Essais thérapeutiques sur la triméthylamine. Strasbourg 1870.

besonderen Schrift von Aïssa Hamdy *) publicirt wurden, so wie Dujardin-Beaumetz (a. a. O.), welche die günstigen Effecte des Mittels beim acuten Gelenkrheumatismus hervorhoben. Im Anfange des Jahres 1874 konnte Peltier **) 38 französische Beobachtungen von Rheumatismus acutus, welche durch die Trimethylaminbehandlung eine günstige Beeinflussung erfahren hatten, zusammenstellen. Die Empfehlungen der französischen Aerzte fanden allerdings im eigenen Lande Widerspruch, indem Martineau, ***) welcher, wie es scheint, auf Grund von Versuchen am Krankenbette, die mit ungenügenden Dosen angestellt wurden, dem Mittel jede Wirksamkeit absprach. Ausserhalb Frankreichs fanden sie dagegen Nachhall, in England durch W. H. Spencer, †) und auch in Deutschland würde vermuthlich das Interesse für den Stoff im höheren Grade erwacht sein, wenn nicht inzwischen die Salicylsäure und das salicylsaure Natron als fieberwidrige Mittel und in specie als Mittel beim acuten Gelenkrheumatismus die Aufmerksamkeit der deutschen Aerzte auf sich concentrirt hätten.

Die therapeutischen Versuche in Paris führten auch zu einer grösseren Anzahl von Thierversuchen über Trimethylamin und mussten hierzu führen, da in dieser Beziehung vorher die betreffende Basis in physiologischer Hinsicht nur sehr ungenau untersucht war. Die ersten Versuche über Trimethylamin hatte 1854 Erwin Buchheim ††) an einer Katze angestellt, bei welcher die Gabe von 0,09 — 0,36 ohne jede Wirkung blieb, während 0,54 vorübergehendes Brechen erregte. 3 Jahre später fand Kussmaul, †††) welcher

*) Etude clinique et physiologique sur la propylamine et la triméthylamine. Paris 1873. Auszug in meinem Referate über Pharmakologie in Virchow-Hirsch Jahresbericht für 1873. I. p. 387.

**) Progrès medical 1874. 2.

***)) Gaz. méd. de Paris. 1873. 36. 37.

†) Practitioner 14. 91. 161.

††) De trimethylamino alisque ejusdem generis corporibus. Dorpat.

†††) Verhandlungen des Heidelberg. naturwissenschaftlichen Vereins. 1857. 18.

bekanntlich Trimethylamin in *Amanita muscaria* nachwies, 0,1 — 0,4 salzsaures Trimethylamin ohne Einfluss auf Katzen und Kaninchen. Beide Forscher weisen auf die Analogie der Wirkung des Trimethylamins mit derjenigen der Ammoniakverbindungen hin, ohne jedoch diese Aehnlichkeit durch concludente Experimente zu begründen. Eine Notiz des durch seine *Histoire des nouveaux médicaments* so viel bekannten und verdienten medicinischen Schriftstellers Guibert über örtliche irritirende Wirkung, welche er selbst beim Einreiben von Trimethylaminlösung mit einem wollenen Lappen an sich wahrgenommen, schiebt sich zwischen die beiden ältesten Versuche über Trimethylaminwirkung und die neuesten, welche ihre unmittelbare Entstehung der Wiedereinführung des Trimethylamins in die Praxis durch die oben genannten Pariser Aerzte verdanken. Unter den neuesten Experimentatoren steht in Bezug auf den Umfang seiner Versuche der bereits genannte Aïssa Hamdy obenan; ausserdem haben Dujardin-Beaumetz (a. a. O.), Laborde,*) Rabuteau**) und Bourdel***) sich mehr oder minder eingehend mit dem Studium der physiologischen Action des Trimethylamins beschäftigt. Die Resultate der Pariser Experimentatoren stehen übrigens z. Th. in directem Widerspruche mit einander, was sich hauptsächlich wohl daraus erklärt, dass zu der Zeit ihrer Publication die Trimethylaminfrage in Paris eine brennende war, wodurch einzelne Experimentatoren dazu gedrängt wurden, aus ihren sehr vereinzelt Versuchen übereilte Schlussfolgerungen zu ziehen. So nur lässt es sich erklären, dass Rabuteau und Bourdel auf Grund eines einzigen Infusionsversuches mit Trimethylamin demselben eine Stelle unter den Poisons du coeur einräumen. So nur ist es ferner möglich, dass Laborde, welcher im Uebrigen die bei Trimethylaminvergiftung hervortretenden Erscheinungen präzise angiebt, die Behauptung aufstellt, dass die betreffende

*) *Gaz. méd. de Paris.* No. 26, 27. p. 356. 367. 1873.

**) *Gaz. méd. de Paris* 26, 27. 1873.

***) *Etude sur la triméthylamine.* Thèse. Paris 1873.

Substanz keine Krämpfe, sondern nur allgemeines Zittern hervorrufen.

Was unsere eigenen Versuche anlangt, so sind dieselben mit einer 10 procentigen Lösung von Trimethylamin angestellt, welche ich der Liberalität des Herrn E. Merck in Darmstadt verdanke; eine ganz gleich wirkende Flüssigkeit, welche vielleicht aus derselben Quelle stammt, bezog ich von den Herren Rump und Lehnern in Hannover. Es ist gewiss von Wichtigkeit für derartige Experimente, eine Trimethylaminlösung von bestimmter Zusammensetzung zu haben, da das im Handel vorkommende Trimethylamin in seinem Gehalte sehr erheblich schwankt; doch lässt sich eine constante Zusammensetzung nur dann erhalten, wenn dasselbe rasch zu den Versuchen verwendet wird. Wie früher Schroff vom Coniin und Nicotin angegeben hat, dass dieselben jedesmal beim Oeffnen des Fläschchens, in welchem sie enthalten sind, an Intensität der Wirkung einbüßen, so muss das Nämliche auch von den Trimethylaminlösungen angegeben werden, die fortwährend das schon bei $+ 4^{\circ}$ gasförmige Trimethylamin abdunsten; nur ist bei der weit geringeren Activität des Trimethylamins die Differenz nicht so augenfällig wie bei den beiden genannten heroischen Alkaloiden. Zur Vergleichung der Resultate verschiedener Forscher untereinander muss aber stets im Auge behalten werden, dass die als Propylamin oder Trimethylamin bezeichnete Handelswaare eine Flüssigkeit von sehr inconstantem Trimethylamingehalte ist. Nach B. Hirsch *) schwankt ihr Gehalt etwa zwischen 16,6 — 20%. In wie weit die in Paris benutzten Trimethylamine der einzelnen Experimentatoren diesen Mittelgehalt besessen haben, lässt sich selbstverständlich jetzt nicht mehr ermitteln, doch ist es sehr wahrscheinlich, dass sie weit grössere Schwankungen darboten. Es spricht dafür die ausserordentliche Divergenz der französischen Kliniker und Aerzte in Bezug auf die bei Rheumatismus acutus zulässigen Gaben. So will z. B. Delioux de Savignac als Tagesgabe 7,5 — 10,0

*) Prüfung der Arzneimittel. B. II. .p. 1625.

angewendet wissen, während Dujardin-Beaumetz solche Dosen als sehr gewagt bezeichnet, indem schon 2,0 — 3,0 bei ihm selbst empfindliche Magenschmerzen und Diarrhoe hervorriefen, ein Umstand, welcher den letztgenannten Arzt dazu bewog, von der Base selbst als Medicament abzusehen und an deren Stelle das Trimethylaminum hydrochloricum zu setzen.

Dass das Trimethylamin in 10procentiger Lösung eine örtlich reizende Wirkung besitzt, beweisen unsere Versuche, indem an den Applicationsstellen bei subcutaner Einführung sowohl beim Frosche als beim Kaninchen sich die Zeichen der Entzündung rasch manifestirten. Eigentlich kaustische Action, wie sie Laborde beobachtet haben will, welcher übrigens eingestandenermaassen mit unreinem Trimethylamin arbeitete, besitzt 10procentige Trimethylaminlösung nicht und noch viel weniger haben wir danach als Eliminationswirkung Entzündung und Blutung in den Nieren beobachtet, die ebenfalls Laborde als Theilerscheinungen der Trimethylaminvergiftung hervorhebt. Blosses Einreiben der von uns benutzten Lösung auf die äussere Haut rief bei Herrn Selige nicht einmal Hauterythem hervor, wie dies Guibert in einem Selbstversuche beobachtete.

Was die entfernte Wirkung des Trimethylamins anlangt, so gehört dasselbe zu den krampferregenden Giften, welche den Tod durch Erstickung oder Erschöpfung herbeiführen. Der Respirationsstillstand tritt stets vor dem Herzstillstande ein; das Herz ist gleich nach dem Tode noch reactionsfähig und pulsirt beim Frosche noch längere Zeit nach dem Erlöschen der electricischen Reizbarkeit der Nerven und Muskeln. Wenn Rabuteau und Bourdel bei ihrem Versuche das Herz nicht mehr reizbar fanden, so war dies höchst wahrscheinlich Folge des directen Eintreibens einer relativ starken Trimethylaminlösung durch die Drosselvene in das Herz, da der directe Contact selbst 10procentiger Lösung von Trimethylamin mit Nerven und Muskeln, wie man dies am Froschenkel leicht demonstrieren kann, rasch zu einer Lähmung dieser Gebilde, besonders der erstgenannten führt.

Aïssa-Hamdy hat für die Trimethylaminvergiftung zwei verschiedene Stadien angenommen, ein Stadium der Convulsionen und ein solches der Paralyse. Zu diesen Stadien ist indess noch ein drittes hinzuzufügen, nemlich das bei kleinen toxischen Dosen selbst eine Stunde lang, bei grösseren 10—15 Min. anhaltende Vorläuferstadium, welches namentlich in Bezug auf die Körpertemperatur, die bis zum Eintritte der Krämpfe regelmässig mehrere Grade sinkt, während Puls und Respiration nicht überall gleich sich verhalten, charakteristische Verhältnisse darbietet. Die dann ohne jede Veranlassung hervortretenden Krämpfe sind vorwaltend tonische, jedoch mit klonischen untermischt, und bestehen entweder nur in einem einzigen Anfalle oder in mehreren durch Intervalle, in denen das Thier in einer Art von comatösen Zustande daliegt, getrennten. Das Bild erinnert an die Strychninvergiftung, aber weder im Vorläuferstadium noch in den Zwischenräumen ist die Reflexerregbarkeit so gesteigert, dass wir eine Identität beider Krampfparoxysmen annehmen könnten. Im Vorläuferstadium der Trimethylaminvergiftung beim Kaninchen hat die zum Zwecke der Pulszählung oder der Temperaturmessung wiederholt nothwendige Berührung des Thieres niemals einen tetanischen Anfall hervorgerufen und nach den tetanischen Anfällen schien die Reflexerregbarkeit geradezu herabgesetzt zu sein. Will man die fraglichen Krampfparoxysmen als tetanische qualificiren, so kann man dieselben doch nicht als eigentlich reflectorische wie bei der Strychninvergiftung bezeichnen.

Die Analogie des gesammten Vergiftungsbildes mit demjenigen der Intoxication mit Ammoniakalien ist sehr auffällig und die oben erwähnte aprioristische Anschauung E. Buchheim's und Kussmaul's hat in unseren Versuchen Bestätigung gefunden. Das Trimethylamin, welches bekanntlich als NH^3 anzusehen ist, in welchem alle drei Atome H durch CH^3 (Methyl) ersetzt sind, besitzt qualitativ die giftigen Eigenschaften des Ammoniaks. Quantitativ ist dagegen Ammoniak weit giftiger als Trimethylamin. In 10 procentiger wässriger Lösung bleibt letzteres bei subcutaner Einführung

zu 0,32 ohne Einfluss auf ausgewachsene Kaninchen, tötet dagegen solche zu 1,2 — 1,6. Ein Kaninchen von 15,0 Schwere wurde durch 1,6 Trimethylamin in 4 Std. getötet, während bei einem Kaninchen von 1000,0 das Gift zu 1,2 in 105 Min. letal wirkte und bei einem Kaninchen von 750,0 Subcutaninjection von 1,12 schon in 38 Min. den Tod herbeiführte. Die letale Dosis des Trimethylamins mag daher für ein erwachsenes Kaninchen auf circa 1,0 gesetzt werden. Nach Maassgabe unserer eben erwähnten Versuche mit Ammoniakalien tötet das Chlorammonium*) Thiere von derselben Beschaffenheit in gleich grosser Menge. Stöchiometrisch berechnet enthält aber Chlorammonium in 100 Th. nur 33,6 NH^3 und es muss daher Ammoniak mindestens als dreimal so stark giftig wie Trimethylamin bezeichnet werden. Da aber auch doppeltkohlensaures Ammoniak, welches noch weniger NH^3 als Chlorammonium enthält, auf Kaninchen in der angegebenen Menge meist tödtlich wirkt und da der Tod durch Ammoniaksalze in dieser Dosis meist viel rascher erfolgt, so ist das angegebene Verhältniss der Giftigkeit von Trimethylamin und Ammoniak gewiss dahin zu modificiren, dass Ammoniak mehr als die dreifache Toxicität des Trimethylamins besitzt. Diese geringe Giftigkeit des Trimethylamins hat insofern etwas Auffallendes als wenigstens unter den naheverwandten sogenannten Amidbasen, in denen ein Atom H durch ein Radical ersetzt ist, Stoffe vorkommen, welche stärker giftig als Ammoniak sind. So wirkt chlorwasserstoffsäures Amylamin schon zu 0,05 auf Kaninchen tödtlich, indem es starke Herabsetzung der Pulsfrequenz und Temperatur und tonische und klonische Krämpfe bedingt. Ueber die einzelnen Glieder der Imid- und Nitrilbasen werden hoffentlich bald weitere Experimente Aufklärung verbreiten.

Als einen weiteren Unterschied von Ammoniak glaube ich die Verhältnisse der Elimination bezeichnen zu müssen.

*) Das dem Chlorammonium entsprechende chlorwasserstoffsäure Trimethylamin soll nach den Versuchen von Dujardin-Beaumetz nur halb so stark giftig sein wie das Trimethylamin selbst, dessen kaustische Eigenschaften es ausserdem nicht theilt.

Bei unseren Kaninchenversuchen mit Trimethylamin haben wir constant einen exquisiten Geruch des Athems der vergifteten Kaninchen nach Trimethylamin und Bräunen vorgehaltenen Curcumapapier durch den Athem beobachtet, so dass nach unserer Ansicht kein Zweifel darüber bestehen kann, dass nach Einführung toxischer Mengen von Trimethylamin unter die Haut ein Theil desselben durch die Lungen wieder ausgeschieden wird. Handelte es sich lediglich um Bräunung des Curcumapapieres und wäre diese nur ausnahmsweise erfolgt, so könnte man denken, dass sich an irgend einer Stelle der Respirationsorgane, über welche die expirirte Luft streicht, Ammoniak vielleicht durch Zersetzung von Schleim oder Eiweissstoffen gebildet habe und dass davon die Bräunung des Curcumapapieres herrühre. Ich habe keinen Grund, eine solche gelegentliche Bildung von Ammoniak zu bezweifeln, die aber im höheren Grade ganz bestimmt nicht allzu häufig vorkommt, wesshalb an sich schon die Constanz des Phänomens als genügendes Moment erscheint, um dasselbe von einer anderen Ursache abzuleiten. Da aber ausserdem der von verschiedenen während der Versuche anwesenden Personen constatirte Geruch des Athems nach Häringlake hinzukommt, so ist durchaus kein Zweifel an der Elimination des Trimethylamins durch die Respirationsorgane. Eine Täuschung darüber, dass der Geruch sich wirklich am Athem geltend mache, hat sicherlich nicht stattgefunden. Etwas anderes stellt sich die Sache beim Ammoniak. Hier kommt es mitunter vor, dass bei Vergiftungen mit kohlensaurem Ammoniak der Athem vorgehaltenes Curcumapapier deutlich bräunt. Es ist dies jedoch keineswegs bei allen Versuchsthieren der Fall, während bei Kaninchen, welche mit Chlorammonium vergiftet wurden, uns niemals eine auffallende Bräunung von Curcumapapier begegnet ist. Hier kann man zweifelhaft sein, ob die Bräunung von eliminirtem oder im Verlaufe des Respirationstractus spontan entwickelten Ammoniak abhängt. Ganz gewiss sind wir nicht in der Lage, die Angabe von Rabuteau zu

*) Dujardin-Beaumetz, *Compt. rend.* LXXVII. 21 p. 1247.

bestätigen, dass unter allen Umständen bei grösseren Dosen von Ammonium carbonicum ein Theil durch die Lungen eliminirt werde. Diese Schlussfolgerung Rabuteau's*) muss ich um so mehr beanstanden, als sie auf einem einzigen Versuche beruht, indem Rabuteau bei einem Hunde, dem er $2\frac{1}{2}$ g. kohlen-saures Ammoniak injicirt hatte, die Anwesenheit vom Ammoniak im Athem constatirte. In der neueren Zeit ist von deutschen Experimentatoren im Gegensatze zu der Anschauung von Rabuteau mehrfach ausgesprochen worden, dass überhaupt eine Elimination von eingeführtem Ammoniak mit dem Athem nicht stattfindet. Zu diesem Schlusse gelangte zuerst Schiffer**) bei Versuchen an Kaninchen, in denen er Ammoniak vorsichtig in die Jugularis injicirte und die expirirte Luft unter Anwendung von Nessler's Reagens auf ihren Ammoniakgehalt prüfte. Die Resultate sind nicht völlig negativ, insofern als nach Injection von circa 20 Mg. NH^3 als Carbonat in der Expirationsluft der nächsten Stunde oder $\frac{1}{2}$ Stunde nur Bruchtheile eines Mg. wiedergefunden wurden. Zu völlig negativen Resultaten sind dann auch Böhm und Lange (a. a. O.) gelangt, obschon sie bei Katzen weit grössere Quantitäten 10 procentiger Lösung von anderthalbfach kohlen-saurem Ammoniak, entsprechend 1—5 Dg. Ammonium carbonicum, in die Jugularvene einführten und die Expirationsluft in verschiedenen Zeiträumen auf Ammoniak prüften. Wenn es auch einen Fortschritt bedeuten könnte, dass man das zum quantitativen Nachweise des Ammoniaks benutzbare Nessler'sche Reagens in Anwendung gebracht hat, so drängt sich doch andererseits die Frage auf, ob nicht bei dem Verfahren der genannten Experimentatoren, das hier nicht weitläufig wiedergegeben werden kann, Momente vorhanden sind, welche etwa eine Absorption des in Gasform eliminirten Ammoniaks zu Stande bringen. So kann z. B. das Streichen der Luft durch ein Kautschukrohr zu einem Verlust von Ammoniak führen. Ohne behaupten zu wollen, dass die

*) Elements de thérapeutique II. ed. p. 260.

**) Berliner klin. Wochenschr. 1872. No. 42.

negativen Resultate der neuesten Experimentatoren gerade hierdurch ihre Erklärung finden, muss ich dennoch bekennen, dass diese Erwägungen mich bestimmt haben, dem alten Verfahren der Prüfung des Athems mit Curcumapapier bei meinen Versuchen den Vorzug zu geben, um so mehr als dieselben gleichzeitig zur Gewinnung anderer Resultate gebraucht werden mussten. Uebrigens ist auch früher, z. B. von Rabuteau, immer nur ein kleiner Theil des kohlen-sauren Ammoniaks als der Elimination durch die Lungen unterliegend bezeichnet worden.

Es fragt sich, ob sich eine Vereinbarung zwischen den verschiedenen Ansichten herstellen lässt. Man könnte daran denken, dass sich die Elimination bei verschiedenen Thieren anders verhalte. Dagegen spricht der Umstand, dass Schiffer dasselbe Versuchsthier gebrauchte, welches mir mehrmals Bräunung von Curcumapapier nach subcutaner Injection gab. Es ist somit eher daran zu denken, dass die Dosenverhältnisse einigen Einfluss ausgeübt haben. Schiffer hat nur sehr kleine Mengen injicirt, Böhm und Lange keine solchen, welche bei subcutaner Application tödtlich wirken. Sowohl bei dem Hunde von Rabuteau als bei meinem Kaninchen wurde stets die drei- vierfache Menge kohlen-sauren Ammoniaks injicirt. Es ist somit möglich, dass wir hier eine Analogie zu dem Factum haben, dass z. B. bei Einführung kleinerer Mengen Spirituosen der Alkohol im Organismus vollständig destruiert wird, während bei Anwendung grosser toxischer Quantitäten der Nachweis in den Secreten gelingt. Es kann daher recht wohl möglich sein, dass für gewöhnlich bei nicht zu grossen Quantitäten, wie Böhm vermuthet, das Ammoniak im lebenden Blute sich mit Carbaminsäure verbindet und zu Harnstoff wird, während ein etwa überschüssiger Theil in anderer Weise den Organismus wieder verlässt. Es könnte auch noch möglich sein, dass einige andere Umstände mitwirkten. Ich erinnere daran, dass bei Vergiftung mit Chloral unter besonderen Umständen im Athem ein Körper auftreten kann, welcher Silbersalpeterlösung trübt und vielleicht Chloroform ist, wäh-

rend, wie dies Hammarsten*) dargethan hat, unter gewöhnlichen Verhältnissen kein derartiger Körper in der Expirationsluft auftritt. Wäre die alte Theorie von Bence Jones, welche neuerdings von Rosenstein wieder aufgefrischt wurde, dass Ammoniak durch Oxydation im Thierkörper zerstört werde und zu Salpetersäure verbrenne, richtig, so wäre möglich, dass bestehende starke Dyspnoe, wobei die Sauerstoffzufuhr sehr herabgesetzt ist, einen Erklärungsgrund dafür bietet, dass ein Theil des Ammoniaks der Oxydation entgeht und auf dem allerdings ungewöhnlichen Wege mit der Expirationsluft auf und davon geht. Dass dieses Moment bei den Kaninchen, welche in unseren Versuchen Ammoniak exhalirten oder deren Athem doch Curcumapapier bräunte, vorhanden war, kann ich aus dem Versuchsprotokoll nicht eruiren.

Ueber Haarfärbung als Mittel sich unkenntlich zu machen.

Von Dr. Ogston.**)

Bei Criminal-Verhandlungen ist schon wiederholt die Frage aufgeworfen worden, ob die Person, welche ein Verbrechen begangen hat, nicht Mittel fand, sich äusserlich so unkenntlich zu machen, dass ihre Identität nicht mehr festzustellen sei. Derselbe Fall wäre möglich, wenn ein Gefangener ausbricht und später wieder aufgegriffen wird, wo er dann in der Zwischenzeit eine derartige Veränderung mit sich vorgenommen haben könnte. Zu diesen Arten von Verstellung gehört auch das Färben der Haare, worauf zuerst die Aufmerksamkeit bei folgendem in Paris verhandelten Criminalfalle gelenkt wurde.

Ein gewisser Benoit war angeklagt, einen Mord begangen zu haben. An dem betreffenden Tage hatte man ihn in

*) Upsala Läkareförenings Förhandlingar B. V. H. 5 p. 424. 1870.

**) Pharm. Journ. and Transact., 8. Jan. 1876. S. 544.

Paris gegen 2 Uhr Nachmittags mit schwarzen Haaren, dagegen in Versailles gegen 5 oder 6 Uhr Abends mit hellen (fair) Haaren gesehen. Sein Haar war von Natur pechschwarz und er trug keine Perrücke. Das Gericht stellte nun an Orfila die Frage, ob schwarzes Haar hell gefärbt werden könne. Einer der ersten Pariser Haarkünstler, den man gefragt, erklärte, das sei unmöglich, aber Orfila behauptete, dass dies nicht nur möglich, sondern dass es auch schon 26 Jahre früher von Vauquelin mittelst Chlor ausgeführt sei.

Betrachten wir zunächst die Mittel zur Verdunkelung der Haare. Bekanntlich giebt es deren mehrere, sie laufen aber alle darauf hinaus, rothe oder überhaupt helle Haare braun oder schwarz zu machen. Derartige Präparate enthalten Blei, Silber oder Wismuth, und zur vorherigen Entfernung des Fettes von den Haaren wendet man Kalk oder Ammoniak an. Eins der gebräuchlichsten Agentien ist ein Gemenge von Kalk und Bleioxyd zu gleichen Theilen oder von 3 Th. Bleioxyd und 2 Th. Kalk; statt des reinen Bleioxyds (Lithargyrum) nimmt man auch wohl kohlen-saures Bleioxyd (Bleiweiss). Dieses Gemenge wird mit heissem Wasser zum steifen Brei angerührt, dieser auf die Haare gestrichen und nach Verlauf von 4 bis 5 Stunden mit Wasser wieder gewaschen. Hierbei bindet der Kalk das Fett der Haare, während der Schwefel der letzteren an das Blei tritt.

Nach den Erfahrungen Chevalier's bedienen sich die Pariser Friseure des eine Zeit lang angewandten Wismuths nicht mehr, sondern nur des Bleioxyds oder des Höllensteins, welch' letztern sie in 9 Theilen Wasser aufgelöst unter den Namen Pariser, Aegyptisches, Cyprisches, Ebenholz-Wasser verkaufen, und dazu eine Solution von 1 Th. Schwefelkalium in 9 Th. Wasser geben, welche dazu dienen soll, vor der Anwendung der Silberlösung, das Fett der Haare zu entfernen.

Dass namentlich die Bleiverbindungen bei anhaltendem Gebrauche krankhafte Erscheinungen der bedenklichsten Art hervorrufen können, ist durch zahlreiche Beispiele erhärtet.

So leicht es gelingt, durch die genannten Präparate die Haare dunkel zu färben, ebenso wenig Schwierigkeit bietet es dar, durch das blosse Besichtigen oder durch chemische Reagentien eine solche künstliche Färbung nachzuweisen. Zu letzterem Zwecke braucht man die betreffenden Haare nur mit Salpetersäure zu behandeln, welche die Sulphide des Bleis, Silbers, Wismuths auflöst, und die Lösung dann weiter mit Schwefelsäure, Salzsäure etc. zu prüfen.

Was nun das Hellermachen dunkler Haare betrifft, so behandelt man sie zuerst, behufs Entfernung des Fettes, mit Ammoniakliquor, dann mit Chlorwasser, welches frisch bereitet mit dem Vierfachen Wasser verdünnt worden ist. Hierdurch wird, wie Orfila angiebt, schwarzes Haar binnen 2 Stunden dunkel kastanienbraun. Führt man mit der Behandlung durch das Chlorwasser fort, so werden die Haare immer heller, hell kastanienbraun, dunkelgelb, hellgelb und endlich weiss mit einem Stich ins Gelbe.

Devergie bedurfte zur Erreichung dieses Endziels einer Zeitdauer von mindestens 12 bis 20 Stunden, und dabei erfolgte die Bleichung keineswegs gleichartig.

Der letztere Umstand setzt uns in den Stand, sofort ohne chemische Mittel zu entscheiden, ob eine derartige Bleichungs-Procedur mit den Haaren unternommen worden ist. Ausserdem kommt noch dabei zu Statten, dass die nachwachsenden Haare dieselbe Farbe besitzen, wie die alten vor der Bleiche.

W.

Ueber Darstellung und Aufbewahrung der Medicinalweine.

Von Prof. D. J. Nessler in Carlsruhe.

Im practischen Leben ist es längst bekannt, dass mit Wein gefüllte Flaschen zum Aufbewahren gelegt und nicht gestellt werden sollen und dass Wein in einem Gefässe, welches nur theilweise gefüllt ist, sehr leicht verdirbt.

Diese Grundsätze gelten auch für manche Medicinalweine, besonders für den China- und den Pepsinwein, sie werden aber bei der Bereitung und Aufbewahrung dieser Weine gewöhnlich nicht berücksichtigt.

An der Oberfläche gegohrener Flüssigkeiten bildet sich, wenn die Luft einwirken kann, gewöhnlich bald eine weisse Schicht, die nach Pasteur aus kleinen Pflänzchen, Kuhnien (*mycoderma vini*) oder Essigpflänzchen (*mycoderma aceti*), besteht. Bei Vorhandensein von Kuhnien wird der Weingeist in Kohlensäure und Wasser, durch Essigpflänzchen in Essigsäure umgewandelt. Bei stehenden Flaschen trocknen die Korke bald aus und die Poren werden so weit, dass ein bedeutender Luftwechsel und durch diesen die Entwicklung von Kuhnien und Essigpflänzchen stattfinden kann. Liegen die Flaschen, so bleiben die Korke nass und die in ersteren enthaltenen Flüssigkeiten sind vor der schädlichen Wirkung der Luft geschützt.

Nach meinen Untersuchungen*) bilden sich unter sonst gleichen Verhältnissen bei Weinen unter 11 Vol. % Weingeist vorzugsweise Kuhnien, bei solchen mit 11—14 Vol. % Weingeist Essigpflänzchen. Da nun die besseren Weine, wie sie zur Darstellung von China- und Pepsinwein verwendet werden sollen, gewöhnlich 11—12 Vol. % Weingeist enthalten, so ist die Gefahr der Essigbildung hier sehr gross und wird um so grösser, bei je höherem Wärmegrade die Maceration stattfindet. Da ferner nach den angeführten Untersuchungen**) die Essigbildung rascher stattfindet, sobald 0,4 % der Flüssigkeit Essigsäure gebildet ist, so ist es sehr erklärlich, dass ein nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellter Chinawein sehr leicht vollständig in Essig übergehen kann. Ich fand bei Apothekenvisitationen schon Chinawein selbst noch in Maceration, der mehr den Namen Chinaessig als Chinawein verdient hätte, obschon ganz guter Wein dazu verwendet wurde.

*) S. Nessler, Behandlung des Weines, bei Ulmer in Stuttgart. 2. Aufl. Seite 45 u. f.

**) S. ob. Buch. Seite 49.

Um diesem Verderben entgegen zu wirken, ist es bei China- und Pepsinwein durchaus nöthig, nur Flaschen zu verwenden, die fast angefüllt und gut verkorkt werden. Sowohl bei der Maceration als bei dem Aufbewahren dieser Weine sind die Flaschen zu legen und nicht aufrecht stehen zu lassen.

Der Xereswein enthält gewöhnlich 16 Vol. % Weingeist, eine Zerstörung desselben durch Kuhnen und Essigpflänzchen tritt also nicht leicht ein. Indessen ist sie auch hier nicht ganz ausgeschlossen. Es giebt eine Art Xeres, in England „Flower-sherry“ genannt und als solcher besonders theuer bezahlt, auf welchem ebenfalls solche Pflänzchen entstehen können. Wenn also auch mit Xeres dargestellte Weine weniger leicht verderben, so ist doch auch bei diesem Vorsicht geboten. Sobald an der Oberfläche eines Weines eine weisse Schicht beobachtet wird, ist derselbe nur in vollen und liegenden Flaschen aufzubewahren.

Nochmals „Colchicin“ in Bier.

Von Apotheker E. Dannenberg in Fulda.

Im Maihefte d. Ztsch. vom vorigen Jahre veröffentlichte ich eine „vorläufige Mittheilung über ein dem Colchicin sehr ähnliches Alkaloid in Bier.“ Später (im Julihefte) erschien ein Aufsatz von Herrn Militair-Apotheker van Gelder in Leeuwarden in Holland, woraus hervorging, dass v. G. bereits im Jahre 1874 ähnliche Versuche mit Bier angestellt hat, und, wie ich, anfangs auch Verdacht auf Colchicin gehabt, später aber, als er den Gegenstand weiter verfolgte, gefunden hat, dass die betreffende Substanz kein Colchicin sein könne. Er fand, dass dieselbe nicht giftig war, wenigstens, dass Gaben bis zu 0,06 g., einem Kaninchen eingespritzt, sich indifferent zeigten, während 0,015 g. Colchicin, einem andern Kaninchen eingespritzt, dieses binnen fünf Stunden tödteten. Er glaubte dann die auf Colchicin deutenden Reactionen aus

einem Gemisch von Leim und Hopfen erhalten zu haben. Ich komme später darauf zurück.

Inzwischen hatte Herr van Gelder mich schon früher theils brieflich, theils durch Uebersendung mehrerer Nummern der von ihm in Verbindung mit mehreren Andern herausgegebenen Zeitschrift „De Pharmaceut“ mit dem über diesen Gegenstand bisher in Holland Geleisteten freundlichst in Kenntniss gesetzt, wofür ich ihm hier meinen verbindlichen Dank sage. Ausser ihm hatte auch Herr Professor Modderman in Groningen sich mit Bier-Untersuchungen beschäftigt, ist aber zu ganz anderen Resultaten gekommen, indem er „nach den Methoden von Stas-Otto und Dragendorff nichts erhalten hat, was allgemeine Alkaloid-Reactionen gab, so dass von einer Verwechslung mit Colchicin keine Rede sein konnte.“ M. führt dann die Momente an, in denen sein Bierauszug*) entfernt mit Colchicin übereinstimmte: gelbe Lösung in Wasser, die durch Kali höher gefärbt wird, welche Färbung aber durch Säuren wieder verschwindet, während Colchicinlösung auch durch Mineralsäuren intensiver gelb wird, ferner ein in Ammon löslicher Niederschlag mit Chlorwasser. Er fährt dann fort (dem Sinne nach): Dannenberg lässt, obgleich er es nicht geradezu ausspricht, zwischen den Zeilen lesen, dass er das von ihm untersuchte Bier für — vielleicht mit Colchicin — verfälscht hält; v. Gelder leitet die von ihm erhaltenen, an Colchicin erinnernden Reactionen von der gleichzeitigen Anwesenheit mehrerer normaler Bierbestandtheile, speciell von Leim und Hopfen her. „Immerhin bleibt die Uebereinstimmung zwischen D. und v. G. merkwürdig, und ist weitere Untersuchung wünschenswerth“ („De Pharm.“ No. 38.). M. beginnt seinen Aufsatz mit dem sehr wahren Motto: „Cum duo faciunt idem, non est idem.“ Es wird ihm daher nicht auffallend sein, wenn ich es merkwürdig finde, dass seine Resultate von denen v. G.'s und den meinigen so

*) So will ich der Kürze halber den nach Verdunstung der zum Ausschütteln benutzten Flüssigkeit (Aether, Chloroform etc.) bleibenden Rückstand, der zu den Reactionen dient, nennen.

sehr abweichen, da er doch so ziemlich dieselbe Methode befolgt hat, wie v. G. und u. A. auch dasselbe Bier untersuchte, wie dieser. Er legt besonderen Werth auf die sorgfältige Scheidung, namentlich mit absolutem Weingeist und glaubt dadurch vielleicht die betreffenden Stoffe aus seinem Biere entfernt zu haben, allein v. G. hat dieselbe Sorgfalt angewandt und ist trotzdem zu seinen früheren Resultaten wieder gekommen.

Ich erachtete den Versuch, dieses Chaos womöglich zu lichten, für wünschenswerth und hielt es ferner bei der in der That heimtückischen Aehnlichkeit der von mir erhaltenen Reactionen mit denen des Colchicins (mit alleiniger Ausnahme der mit NO^3H), also eines starken Giftes, für wichtig genug, die Sache weiter zu verfolgen, trotzdem sie durch die Arbeiten van Gelder's abgethan schien.

Letzterer hat ein bairisches Exportbier untersucht, welches dort unter dem Namen „Prinzess-Bier“ bekannt ist, Modderman hat ausser diesem noch andere Biere, wohl sogenannte Landbiere von Groningen untersucht; mein Bier war braunes Erlanger.

1.

Zunächst suchte ich von dem Stoffe, dessen Reactionen ich in der „vorigen Mittheilung“ angedeutet habe, mehr zu erlangen, um Versuche zu dessen weiterer Reinigung anzustellen, denn trotz der durch v. Gelder gegebenen Aufklärung war ich noch immer in der Meinung befangen, dass mein Bier dennoch Colchicin enthalten könne, dessen Reaction auf Salpetersäure durch Beimischung irgend welcher andern Körper modificirt werde. *) Ich verarbeitete nach der in der „vorläufigen Mittheilung“ genauer beschriebenen Methode 26 Liter desselben Bieres, allein ich stiess bei dieser grossen

*) Diese vorgefasste Meinung war verzeihlich, da ein Freund in Würzburg mir geschrieben hatte, dass man dort gerade die Erlanger Biere im Verdacht eines Zusatzes von Colchicum habe und, da die Münchener „Flieg. Bl.“ im März 1875 durch ein Bild: „Einkäufe des Bierbrauers“ einem gleichen Verdachte öffentlichen Ausdruck gegeben hatten.

Menge auf Schwierigkeiten bei den Scheidungen mit Weingeist und besonders mit absolutem Weingeist, dass es mir nicht gelang, den Stoff so rein zu erhalten, als ich ihn früher gehabt hatte. Die früher erwähnten generellen Reactionen (mit Gerbstoff, Jod, Goldchlorid, etc.) erschienen reichlich, auch die rothe Färbung mit Salpetersäure, auch schon durch deren Dampf, allein dieselbe war nur schmutzig, etwa die Mitte zwischen Sulph. aurat. und Kermes haltend. Jenes prächtige Rosenroth sah ich nicht wieder. Viel zu schaffen machte mir ein braunes, in der Kälte sprödes, stark nach Hopfen riechendes Harz, welches durch Aether und Chloroform mit aus der wässrigen Lösung aufgenommen wurde. Durch Lösen des Bierauszuges in Weingeist, Zusatz von Wasser und Verdunsten des Weingeistes konnte ich das Meiste, doch nicht Alles entfernen.

Nachdem ich mich überzeugt, dass die gewünschten Reactionen erschienen, löste ich den ganzen Vorrath in Wasser, filtrirte vom noch abgeschiedenen Harze ab, füllte mit frischer Tanninlösung aus, wusch den Niederschlag mit Wasser, zersetzte ihn dann mit Bleioxyd, zog die Masse mit wässrigem Weingeist aus und verdunstete diese filtrirte Lösung. Es ist dies die von Hübler (Archiv 1865. März) angegebene und von mir in dem Aufsätze „Nachweis des Colchicins etc.“ Februar-Heft d. J. befolgte Methode zur Darstellung des Colchicins. Der Gerbstoff-Niederschlag füllte, abgetropft, ein drei cm. hohes Filterchen reichlich bis zur Hälfte, war also gewiss hinreichend, um reineres Colchicin liefern zu können, wenn überhaupt welches da war.

Da v. Gelder einen Theil der Reaction auf Leim zurückführt, so hatte ich mich vorher durch einen directen Versuch überzeugt, dass gerbsaurer Leim (aus farbloser Gelatine des Handels) bei gleicher Behandlung mit Bleioxyd nicht zersetzt wird: Das Filtrat gab mit Gerbstoff keinen Niederschlag wieder.

Es gelang nicht, rothe, geschweige denn blaue Färbung mit Salpetersäure aus dem mit Bleioxyd behandelten vermeintlichen gerbsauren Colchicin wieder

zu erhalten. Wohl aber erschienen Niederschläge mit Gerbstoff (gelbweiss, in Essigsäure leichtlöslich, wie auch der aus dem Bierauszuge direct erhaltene in Essigsäure leichtlöslich gewesen war), Jodlösung (d. h. Jodjodkaliumlösung: kermesfarbig, pulverig), Goldchlorid (hellgelb, nach kurzer Zeit Reduction), Platinchlorid (nicht oder doch unsicher), Phosphomolybdänsäure (stark, reingelb, in Ammon blau löslich), Flückiger's Reagens*) (gelbweisse Flocken).

Der durch Salpetersäure roth werdende Bestandtheil des Bierauszuges war also entweder am Gerbstoff hängen geblieben, oder mit Bleioxyd eine in Weingeist und Wasser unlösliche Verbindung eingegangen. Ich konnte das nicht weiter verfolgen, um so mehr, als es mir genügte, nunmehr sicher zu wissen, dass ich es nicht mit Colchicin zu thun hatte.

Um dem Einwurfe zu begegnen, dass mir die immerhin kleine Menge Colchicin durch die Behandlung mit Bleioxyd „entschlüpft“ sein könne, stellte ich zwei Gegenversuche an: Zunächst fällte ich eine Lösung von 0,02 Colchicin in 1 g. Wasser mit Gerbstoff und unterwarf den Niederschlag jener Behandlung, erhielt aber nicht nur generelle Reactionen — bei Vorsicht sogar die mit Platinchlorid — sondern auch die blaue Färbung mit Salpetersäure evident wieder.

Sodann löste ich in 5 Liter desselben Bieres 0,1 g. Colchicin auf und verarbeitete nun das Bier in der mehrerwähnten Weise. Die Verdünnung war 50000: 1. Dieser, mit Aether und Chloroform erhaltene Bierauszug lieferte die generellen Reactionen gut, die Färbung mit starker Salpetersäure fiel dunkel, etwa braunviolett, also unsicher aus, schwächere Salpetersäure mit nachträglichem Zusatz von Schwefelsäure lieferte sehr flüchtig erscheinend ein schönes Blau. Als ich jetzt die Reinigung durch Fällung mit Gerbstoff und Zersetzung mit Bleioxyd vornahm, erschienen aus der Aether-Ausschüttelung

*) Kaliumquecksilberjodid bringt für sich keine oder doch nur unseheinbare Reaction hervor. Zusatz eines minimum's Salzsäure (Mineralsäure überhaupt) giebt dann reichlichen weissgelben flockigen Niederschlag

beide Formen der Salpetersäure-Reaction so schön rein und so reichlich, dass ich sie Beide wohl mindestens zwanzigmal damit hätte anstellen können.

Aus dem obigen Gerbstoff-Niederschlage war also nicht nur kein Colchicin entschlüpft, sondern es war keines darin gewesen. Ja, ich möchte in zweifelhaften Fällen diese Reinigung durch Fällung mit Gerbstoff und Zersetzung mit Bleioxyd geradezu empfehlen. Es lassen sich sehr kleine Mengen so behandeln (Fällung, Waschung, Behandlung mit Bleioxyd und Ausziehen mit Weingeist gleich Alles in einem und demselben kleinen Porcellanschälchen) und, wenn Colchicin vorhanden ist, wird dann die Reaction mit Salpetersäure rein erscheinen.

Wenn van Gelder sagt*), dass er es kaum für möglich halte, minimale Mengen Colchicin auf rein chemischem Wege nachzuweisen, sondern dass da die Physiologie helfen müsse, so kann ich dem nicht beistimmen. Wenn wirklich Colchicin vorhanden ist, so findet es die Chemie auch auf dem ange deuteten Wege. Ich bin überzeugt, dass ich stets 0,1 g. in 5 Liter Bier auch 0,01 scharf und sicher wiedergefunden hätte, glaube aber, dass Vergiftungsversuche an Thieren dann doch im Stich gelassen hätten.

2.

Nun entstand die Frage: Wenn also in dem Biere kein Colchicin vorhanden ist, woher rühren jene Reactionen? van Gelder leitet sie von Leim und Hopfenbestandtheilen her, spricht übrigens vorzugsweise nur von Gerbstoff und Jodjodkaliumlösung. Die übrigen, von v. G. noch erwähnten, gelbe Lösung in Schwefelsäure, Niederschlag mit Chlorwasser etc. habe ich auch beobachtet, übergehe sie aber hier, weil ich sie für weniger wesentlich halte, als die von mir noch angeführten Reactionen mit den Metallpräparaten. Hätte v. G. die Löslichkeit des Gerbstoff-Niederschlages in Essigsäure geprüft, so würde er die Ansicht, dass er von Leim herrühre, sofort

*) De Pharm. 1876. Nr. 36.

fallen gelassen haben. Leimgerbstoff aus Gelatine ist sehr schwerlöslich — aus Fischleim, von welchem v. G. spricht, mindestens schwerlöslich in Essigsäure, Beide sind ganz unverhältnissmässig schwerer löslich, als unser Bierauszug-Niederschlag. Ferner wird Gelatine-Lösung von Jodlösung gar nicht, Ichthyocolla-Lösung (denn anderer Fischleim stand mir nicht zu Gebote) anfangs auch nicht, bei grösserem Zusatz von Jod aber in Form eines dicken Coagulums gefällt, was in keiner Weise auch nur entfernt an den feinpulverigen Niederschlag aus Bierauszug erinnert.

Im Uebrigen giebt Gelatinelösung mit Goldchlorid aus Platinchlorid starke gelbe Fällungen, Erstere etwas dunkler als Letztere, und ohne Eintreten von Reactionen auch nach fünf Stunden im zerstreuten Tageslichte. Phosphomolybdänsäure giebt schwache, doch deutliche Trübung, die sich in Ammon farblos löste, welche Lösung erst später (durch Einwirkung des Ammon auf die Molybdänsäure?) blau wurde.

Hiernach konnte im Bierauszuge kein Leim enthalten sein.

3.

Jetzt versuchte ich, das Verhalten reinen Hopfens zu erfahren. Allerdings konnte ich, da hier kein Hopfen gebaut wird, nur durch Entnahme von einem hiesigen Brauer welchen bekommen, bin also über Vaterland und Alter desselben im Unklaren. Es sei bairischer Hopfen, sagte mir der Mann. Uebrigens war er schön von Ansehen und nichts Fremdartiges oder Gekünsteltes daran zu entdecken. Der wässrige Auszug wurde mit Bleiessig gefällt und das Filtrat überhaupt weiter ebenso behandelt, wie oben das Bier. Zum Ausschütteln benutzte ich sowohl Aether, als Chloroform. Beide Auszüge verhielten sich gleich. Sie enthielten das schon beim Bier erwähnte Harz, welches, wie dort angegeben, möglichst entfernt wurde. Es hat, wie ein directer Versuch zeigte, an den Reactionen, besonders derjenigen mit Salpetersäure, keinen Antheil. Letztere löste es mit brauner Farbe. Der durch

Verdunsten der bei Abscheidung des Harzes erhaltenen, filtrirten, wässrigen Flüssigkeit erhaltene Rückstand diene zu den Reactionen. Er wurde durch starke Salpetersäure ziegelbis kermesroth gefärbt, jedoch erst durch die Flüssigkeit, nicht schon durch den Dampf, durch gewöhnliche Salpetersäure mit gelber Farbe gelöst, die durch Einfließenlassen von Schwefelsäure nur etwas dunkler, nicht eigentlich roth wurde. Die wässrige Lösung wurde durch Gerbstoff nicht, Jodlösung ziegelroth, pulverig, Goldchlorid gelb, flockig, Platinchlorid ebenso, doch viel schwächer, Phosphomolybdänsäure gelb, in Ammon blau löslich, Flückiger's Reagens in weissgelblichen feinen Flocken gefällt.

van Gelder hat aus seinen sämmtlichen untersuchten Hopfensorten eine Fällung mit Jodlösung nicht erhalten. Es scheint demnach, dass der Hopfen verschieden sein kann, oder sollte es an verschiedener Concentration unserer angewandten Jodlösung liegen? Die meinige enthielt auf 1 Th. mittelst Jodkalium aufgelöstes Jod etwa 40 Th. Wasser. Was der Stoff im Hopfen ist, der diese Reactionen giebt, muss ich Andern zu erforschen überlassen. Lupulin, wenigstens das Lupulin L. Enders's (Archiv B. 135. S. 225) ist es nicht, denn dieses soll durch Bleiessig gefällt werden und ich hatte mit Bleiessig gefällt und das Filtrat weiter bearbeitet. Auch gehören, wie beim Bier vorhin erwähnt, die generellen Reactionen und die mit Salpetersäure verschiedenen Stoffen an.

4.

Räthselhaft blieb nun noch der in Essigsäure leicht lösliche Niederschlag mit Gerbstoff. Wenn ich in dem Biere keine ganz unvermutheten fremden Bestandtheile voraussetzen wollte, so blieb Nichts übrig, als die Quelle desselben in der Gerste, im Malz zu suchen. Ich bereitete mir aus reiner Weizenstärke einen dünnen Kleister, setzte $\frac{1}{2}$ Pfd. zerkleinertes Malz hinzu, erhielt in der nöthigen Temperatur, bis die Stärke verschwunden war, colirte dann etwa die Hälfte der Flüssigkeit ab und versetzte die andere Hälfte mit etwas Gelatine,

Hopfen (ziemlich viel, weil der Versuch sonst wohl zu winzig gewesen wäre) und Traubenzucker, worauf ausgepresst wurde. Beide Flüssigkeiten wurden getrennt behandelt. Die auszuschüttelnden Flüssigkeiten wurden etwas mit Weinsäure versetzt, da sie nicht sicher reagirten, dann mit Aether ausgeschüttelt.

In der That lieferte der Rückstand von der Verdunstung des Aethers mit Gerbstoff den gesuchten, in Essigsäure leichtlöslichen Niederschlag aus der zuerst abcolirten Hälfte des Malzauszuges, und die zweite, mit Leim etc. versetzte Hälfte lieferte die sämtlichen Reactionen wie das untersuchte Bier, mit der einzigen Ausnahme, dass auch hier nicht der Dampf, sondern erst die flüssige Salpetersäure eine rothe Färbung erzeugte.

Ich halte mich demnach überzeugt, dass die von van Gelder und von mir beobachteten, anfangs auf Colchicin geduteten Reactionen aus Bier auf Bestandtheile des Malzes und des Hopfens zurückzuführen sind.

Am Schlusse dieser Mittheilungen kann ich nicht umhin, dem Herrn Wolff, Restaurateur auf hiesigem Bahnhofe, öffentlich meinen Dank zu sagen für die Liberalität, mit der er mir das zu untersuchende Bier gratis zur Verfügung stellte, nachdem er von dem oben erwähnten Verdachte, in welchem Erlanger Bier stehen soll, gehört hatte. Es wäre zu wünschen, dass Alle, denen irgend welche Nahrungs- und Genussmittel in grösseren Mengen durch die Hand gehen, diesem Beispiele des Herrn Wolff folgen möchten.

Zur Untersuchung des Bieres auf Stärkezucker.

Von Eugen Dieterich in Helfenberg.

Nachdem Béchamp die Entdeckung gemacht hatte, dass der künstliche Traubenzucker des Handels, der Kartoffelstärkezucker, eine nicht vergährungsfähige, stark rechts drehende Substanz, von ihm „Amylin“ benannt, enthalte, gründete auf

dies Verhalten F. A. Haarstick*) ein Untersuchungsverfahren, durch welches im Biere nachgewiesen werden konnte, ob beim Brauen desselben Kartoffelzucker verwendet worden war. H. liess 1 L. Bier zur Syrupconsistenz eindampfen, den Rückstand behufs Abscheidung des Dextrin's mit so viel Alkohol vermischen, bis eine abfiltrirte Probe mit absolutem Alkohol sich nicht mehr trübte, die über dem abgeschiedenen Dextrin stehende alkoholische Zuckerlösung nach 12 stündiger Ruhe abfiltriren, zum Trocknen eindampfen, den Rückstand in einem L. Wasser lösen, mit thierischer Kohle entfärben, filtriren und mit ausgewaschener Bierhefe bei 20° C. gähren. Wenn am 2. oder 3. Tage frische Hefe zugeführt wurde, so war die Gährung am 4. beendet, und das Filtrat zeigte bei Bierem, welche ohne Kartoffelzucker bereitet waren, Null, im andern Falle eine mehr oder minder grosse Rechtsdrehung. Wenn nun zugestanden werden muss, dass die Béchamp'sche Beobachtung von H. geschickt verwerthet wurde, so war doch der Gang der Untersuchung ein so umständlicher und zeitraubender, dabei in Bezug auf quantitative Bestimmung die Methode so ungeeignet, nachdem aller Zucker aus dem zäher gewordenen Dextrin in den Alkohol nicht übergeführt werden konnte, dass ich glaubte, nach dieser Richtung reformiren zu sollen und zwar durch Anwendung der Dialyse bei Trennung des Zuckers von Dextrin. Um mich zu vergewissern, dass Béchamp's „Amylin“ auch ein Krystalloid sei, dialysirte ich käuflichen Stärkezucker, von dem ich bereits wusste, dass er nicht vollständig vergehe und „Amylin“ hinterliess, und erzielte das für meine Absicht erfreuliche Resultat, dass sämmtlicher Zucker die Membran durchdrungen hatte. Eine andere Probe machte ich in der Weise, dass ich eine vergohrene Stärkezuckerlösung, die stark rechts drehte, also amylinhaltig war, ebenfalls dialysirte und auch hier den Rückstand im Dialysator bei der chemischen sowohl, wie bei der optischen Probe zuckerfrei und dem entgegen die Flüssigkeit ausserhalb des Dialysators zuckerhaltig fand. Es konnte

*) Chemisches Centralblatt 1876. S. 201.

kein Zweifel mehr herrschen, dass die fragliche nach Neubauer's Ansicht zwischen Dextrin und Zucker stehende Substanz ein Krystalloid und dadurch ihre Verwandtschaft zum Zucker eine grössere sei, wie die zum Dextrin; ich möchte aber auch daraus folgern, dass die Béchamp'sche Bezeichnung „Amylin“ eine verfrühte und verfehlte ist. Nach dieser Abschweifung zu meinem Thema zurückkehrend hatte ich jetzt die Gewissheit, dass bei der Bier-Untersuchung der Zucker von Dextrin besser durch die Dialyse, wie nach Haarstick durch Alkohol getrennt werden könne; dass man ferner bei der Dialyse, wenn sie sorgfältig ausgeführt wird, sämmtlichen Zucker erhält.

Ich verfuhr nun in der Weise, dass ich 1 Liter Bier unter häufigem Erneuern des Wassers 4 Tage hindurch dialysirte, die Lösungen währendem und schliesslich bis auf 1000 cc. eindampfte, mit thierischer Kohle entfärbte und filtrirte. Das Filtrat versetzte ich mit gewaschener Hefe, überliess es bei 20° C. der Ruhe, so dass schon nach 2 Tagen keine Kohlensäure-Entwicklung mehr zu bemerken war. Der Sicherheit wegen setzte ich nochmals Hefe zu und wartete weitere 2 Tage, um dann zu filtriren und polarisiren. Das Resultat war das von Haarstick angegebene, wie ich durch Controlproben mich überzeugte; ich konnte aber auch auf Grund der Untersuchungen Neubauer's,*) wonach der Stärkezucker des Handels ca. 20 % der besprochenen nicht vergährungsfähigen Substanz enthält, durch Eindampfen des letzten Filtrates die zum fraglichen Biere verbrauchte Quantität Stärkezucker annähernd bestimmen und rückschliessen, wie viel Malzschrot resp. Geld dadurch erspart worden sei, wenn ich, wie dies die Berichte der „Vierteljahresschrift zur Statistik des deutschen Reiches“ thun, annahm, dass durch einen Centner Stärkezucker durchschnittlich 2 1/2 Centner Malz ersetzt werden. Gerade diese Berechnungen dürften von Gewicht sein in streitigen Fällen, in welchen eine durch Anwendung von Surrogaten erzielte Uebervortheilung nachzuweisen ist.

*) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. VIII, 1285. 1875.

B. Monatsbericht.

Veränderung der Schwefelsäure beim Erhitzen.

E. J. Maumené beobachtete, dass die beim Mischen von Schwefelsäure mit fetten Oelen, z. B. mit Olivenöl eintretende Temperaturerhöhung auch bei ganz gleichen äusseren Verhältnissen graduell verschieden ist. Sie betrug beim Vermengen von 50 C.C. Oel mit 10 C.C. concentrirter Schwefelsäure bald 42° , bald auch nur 34° . Es zeigte sich, dass diese stärkere Erwärmung regelmässig dann stattfand, wenn die Schwefelsäure nicht gar lange zuvor bis zum Siedepunkt erhitzt, destillirt worden war, während bei Anwendung von Schwefelsäure, welche Monate lang gestanden hatte, die mindergradige Erwärmung wahrgenommen wurde. Es scheint hiernach die Schwefelsäure und wohl auch andere, bei hohen Temperaturen siedende Flüssigkeiten, beim Erhitzen bis in die Nähe ihres Kochpunktes eine leichte Aenderung ihrer Molecularstructur zu erfahren, ohne dass damit eine andere wahrnehmbare Veränderung ihrer physikalischen oder chemischen Eigenschaften verknüpft wäre. Diese innere Modification aber wird wieder rückläufig bei gewöhnlicher Temperatur, um endlich ganz zu verschwinden. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXII. pag. 431.*) Dr. G. V.

Eine neue Sauerstoffverbindung des Schwefels.

Schon Buchholz erhielt durch Destillation eines Gemisches von rauchender Schwefelsäure mit Schwefel einen intensiv blauen Körper. R. Weber hat diesen blauen Körper genauer untersucht; er hat nach ihm die empirische Formel S^2O^3 und nennt diese neue Verbindung „Schwefelsesquioxyd.“ Es ist sehr leicht zersetzbar, scheidet an feuchter Luft, noch leichter mit Wasser, Schwefel ab und zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen, in schweflige Säure und Schwefel.

Wird Selen in Vitriolöl aufgelöst, so resultirt ein schön grün gefärbter Körper, welchem Weber die Formel $SeSO^3$ gegeben hat. (*Aus Poggendorff's Annalen Pharm. Post Jahrg. IX. (1876) pag. 121.*) C. Sch.

Schwefelsäurequellen.

Anton Fleischer berichtet über Schwefelsäurequellen auf dem Büdösberge zwischen Háromsrék und dem Fehérek Comitat. Verfasser konnte deren drei constatiren, die auf einer kaum ein paar Quadratfuss grossen Oberfläche hervorsprudeln und deren Spiegel durch die massenhaft sich entwickelnden Gase in starkem Wallen gehalten wird. Schon der blosser Geschmack liess die freie Säure erkennen. Die hervortretenden Gase bräunten weder Silber- noch Bleipapier, Lackmus wurde vom Wasser stark geröthet. Mit Asche zusammengebracht, brausen die Wasser stark. Einige Cubikcentimeter eingedampft und dann mit Zuckerpulver gelinde erwärmt, schwärzten letzteres bedeutend. Mit Chlorbaryum entstand ein reichlicher Niederschlag. Alle drei Quellen zeigten diese Reactionen übereinstimmend, folglich enthalten sie „freie Schwefelsäure.“ Die anderen Hauptbestandtheile, ebenfalls an Ort und Stelle ermittelt, sind Thonerde, Eisenoxydul, wenig Kalk. Mit Höllenstein entstand kein Niederschlag. — Am südwestlichen Abhange des Berges befindet sich die Büdöshöhle, in der sich, an verschiedenen Stellen hineinströmend, Gase ansammeln und darin im Laufe des Tages eine variirende Höhe von 1.50 — 1.90 Meter einnehmen. Sie bestehen in vorwiegender Menge aus Kohlensäure neben wenig Schwefelwasserstoff und Luft. Die Wände der Höhle sind in der Höhe, bis zu der die Gasschicht reicht, mit einem gelben Ueberzuge von Schwefel bekleidet. (*Ber. d. d. chem. Ges. IX, 995.*)

C. J.

Zur Färbung des Schwefelkohlenstoffs

bei der Behandlung desselben mit rauchender Salpetersäure, worüber L. H. Friedburg (*Ber. ch. Ges. VIII, 1616*) berichtet hatte, theilt P. Marquart mit, dass dieselbe von Jod herrühre. Die Salpetersäure des Handels enthält nach ihm fast stets Jod und zeigt sich dies, wenn man dieselbe behufs Reinigung einer Destillation unterwirft und diese bis zum Trockenwerden fortsetzt. Es entwickeln sich dann violette Dämpfe, und nach dem Erkalten findet man im Retortenhalse die schönsten Jodkrystalle. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 126. 1876.*)

C. J.

Verbrennung des Diamanten.

Um die Verbrennung des Diamanten und die dabei resultirende CO^2 als Vorlesungsversuch anschaulich zu machen, empfiehlt R. Blindow folgenden Weg. Der Diamant wird auf ein kleines Stück Magnesiumband und dieses auf einen Thonscherben gelegt und mit ihm in eine Verbrennungsröhre geschoben, die mit einem Gasometer in Verbindung steht. Aus diesem lässt man einen Strom von Sauerstoffgas durch die Röhre in ein mit Kalkwasser gefülltes Glas so lange gehen, bis die atmosphärische Luft aus der Verbrennungsröhre verdrängt ist. Nun wird die Stelle, wo der Diamant auf dem Magnesium liegt, durch die Flamme eines Bunsen'schen Brenners erhitzt. Das Magnesium verbrennt und entzündet den Diamanten, der nun bei mässigem Zufluss von Sauerstoff langsam verbrennt, während die gebildete Kohlensäure im Kalkwasser einen Niederschlag hervorruft. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 19. 1876.*) C. J.

Algenkohle.

Ed. Moride hat unter der Küstenbevölkerung der Vendée und Bretagne den Anstoss gegeben, die dort von der Fluth auf den Strand geworfenen Laminaria- und Fucusarten nicht wie sonst gebräuchlich direct einzuäschern, was nur an grösseren Sammelplätzen geschehen konnte, sondern in kleinen tragbaren Oefen an Ort und Stelle zu verkohlen. Der Rath wurde sofort von der armen Bevölkerung befolgt und seither allein auf der Halbinsel Noirmontiers mit Hülfe von etwa 200 solchen Oefen jährlich durchschnittlich 60 bis 100tausend Hectoliter Algenkohle in einem Werthe von ebensoviele Francs gewonnen. Aus ihr wurde Jod und Brom dargestellt oder auch diente sie nach Zusatz von Phosphaten und thierischen Substanzen zur Fabrikation künstlichen Düngers. 100,000 Kg. frischer Pflanzen liefern 20000 Kg. Trockensubstanz, woraus 5000 Kg. Algenkohle erhalten wird, von welcher etwa 25 Kg. auf ein Hectoliter gehen. Diese 5000 Kg. Algenkohle geben bei der Einäscherung 3500 Kg. Algensoda, ein Gemenge von Chloriden, Sulfiten, Sulfaten, Silicaten, Jodiden und Bromiden des Kalium, Natrium und Calcium mit den Carbonaten von Kalk, Magnesia und mit Sand. Die Masse enthält von Kali- und Natronsalzen je 20, an Kalksalzen 30 Procent. Je reicher eine Algenart an Kalisalzen,

um so reicher ist sie auch an Jod im Verhältniss zum vorhandenen Brom, so z. B. bei der Gattung *Laminaria*, während bei *Fucus nodosus*, *vesiculosus*, *fruticosus* u. And., in denen die Natronsalze sehr überwiegen, der Jodgehalt neben der Brommenge zurücktritt. Die nach dem alten Verfahren gewonnene Algensoda trug einen um 33 % kleineren Nutzen ein, als ihn die heutigen Algenkohlenbrenner erzielen. Die Algenkohle besitzt ausserordentliche absorbirende und desinficirende Eigenschaften, so dass dieselbe ihr gleiches Gewicht Fäkalmassen zu binden vermag. Einmal gewaschen kann sie mit Vortheil zum Entfärben benutzt werden. (*Annales de Chimie et de Physique. 5. Série. Tom. VII. pag. 406.*)

Dr. G. V.

Moderne Thierkohlenbereitung.

Stickstoffige Körper sind durch Erkennung ihres Werthes als Düngmaterial viel zu gesucht und gut bezahlt worden, als dass man nicht darauf bedacht sein sollte, jeden möglichen Verlust daran bei irgend welchen chemischen Processen nach Kräften zu vermeiden. So wird jetzt auch die Thierkohle nicht mehr durch Erhitzen der thierischen Theile in bedeckten Töpfen, sondern in einer viel haushälterischen Weise dargestellt.

Die Knochen werden zerkleinert, in Kochcylindern mit Wasser gemengt und der Einwirkung des Dampfes ausgesetzt, wodurch man das Knochenfett gewinnt, von dem der Centner einen Handelswerth von 35 Mk. besitzt. Die extrahirten und wieder getrockneten Knochen kommen auf ein Sieb, was durchfällt, wird auf Knochenmehl verarbeitet, welches 4 % Stickstoff und 40 % Kalkphosphat enthält, was zurückbleibt, wird in eisernen Gasretorten verkohlt und dann zum Abkühlen in eiserne Tonnen gegeben, während die Retorte wieder mit neuen Mengen entfetteter Knochen beschickt wird. Die beim Verkohlungsprocess entweichenden Gase werden durch ein System von Condensationsröhren, zuletzt durch Wasser geleitet und der unverdichtet und unabsorbirt gebliebene Gasantheil wieder unter die Retorten zurückgeführt, um dort als Brennmaterial für die Verkohlung neuer Knochenmengen zu dienen. Von den durch Condensation und Absorption gewonnenen Flüssigkeiten wird das empyreumatische Oel durch Abgiessen getrennt; es bildet einen Handelsartikel für sich. Das Wässrige dagegen wird auf schwefelsaures Ammoniak verarbeitet, von dem jeder Centner in Arbeit genommener

Knochenstückchen etwa 7 Pfd. liefern. Aus solchen Fabriken gelangen also in den Handel verschiedene Sorten Knochenkohle, theils für Filtrationen und Zuckerraffinerien, theils für Düngzwecke bestimmt, ferner Beinschwarz zu Farben, Knochenfett, empyreumatisches Oel, Superphosphate und gewöhnliches Knochenmehl, endlich schwefelsaures Ammoniak und auserlesene weiss gebrannte Knochen für die Cupellation. In der Fabrik von Dunod & Bougleuv in Aubervilliers werden auf diese Art jährlich 60,000 Centner Knochenkohle gewonnen. (*The Chicago Pharmacist. Vol. IX. No. 1. January 1876.*) Dr. G. V.

Xanthogensaures Kali

verwendet E. A. Grete in der quantitativen Analyse.

1) Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs und der Alkalixanthogenate. Nach E. A. Grete wird die zu untersuchende Menge CS^2 zunächst in Xanthogenat übergeführt. Die Bestimmung des Xanthogenats geschieht mittelst Titrirung mit einer $\frac{1}{50}$ Normallösung von Kupfervitriol, die also im C. C. 0,0012672 Cu enthält und 0,006404 g. Kaliumxanthogenat oder 0,00304 CS^2 anzeigen würde. (Die Titerflüssigkeit muss alkalisch sein; man fügt zur wässerigen Lösung soviel Seignettesalz und Natriumcarbonat, bis der anfängliche Niederschlag gelöst ist.) Der beim Titriren sich bildende Niederschlag von Xanthogensaurem Kupfer setzt sich nach wiederholtem Schlagen sehr gut flockig ab und ermöglicht selbst in nicht ganz geklärter Flüssigkeit, mit grosser Genauigkeit das Ende der Reaction durch Ausbleiben der Trübung nach weiterem Zusatz von einem Tropfen Kupferlösung zu erkennen. 4 Bestimmungen, zwei von reinem Xanthogenat und zwei von in Xanthogenat verwandeltem CS^2 , gaben vorzügliche Resultate.

2) Bestimmung von Kupfer. Umgekehrt lässt sich dieselbe Reaction zur quantitativen Bestimmung des Kupfers verwenden, indem man mit einer Xanthogenatlösung von bekanntem Gehalte titirt. Die Genauigkeit übersteigt hierbei bei weitem die Grenze der Ammoniak- und Blutlaugensalzreaction auf Kupfer. (*Ber. d. d. chem. Ges. IX, 921.*) C. J.

Die directe Verbindung von Stickstoffoxyd mit Sauerstoff

sowie die Reaction, welche die hellrothen Dämpfe N^2O^3 , N^2O^4 mit H^2O geben, zeigt G. Bruylants auf folgende Weise:

Man bedient sich einer Flasche von mehreren Litern Inhalt, die mit einem zweifach durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen ist. Durch das eine Loch geht die Röhre A, deren in eine Spitze ausgezogenes Ende sich im Innern der Flasche befindet; durch das zweite Loch geht eine Röhre B, deren äusseres Ende im rechten Winkel umgebogen ist, während das andere den Boden der Flasche eben berührt. Man füllt die Flasche mit Wasser, zieht die Röhre A soweit heraus, dass sie nur wenig über dem Stopfen mündet und dreht die Flasche auf einem Statif um, während man durch B so lange Stickstoffoxyd einleitet, bis fast alles H^2O ausgetrieben ist. Dann schiebt man die Röhre A bis ungefähr 10 Cm. vom Boden ein und lässt durch B Sauerstoff eintreten. Das Apparat füllt sich mit rothen Dämpfen, die sich in dem wenigen Wasser lösen. Hierdurch wird ein relativ leerer Raum gebildet, das Wasser des unterstehenden (durch A in Verbindung) Behälters wird stürmisch in den Apparat getrieben. Lässt man O Blase auf Blase eintreten, so kann man die Flasche völlig mit Wasser füllen. Ist das Wasser des Behälters durch Lackmus gefärbt, so erhält man einen blauen Strahl, welcher sich im Inneren der Flasche durch die gebildete Salpetersäure roth färbt. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges.* IX, 6. 1876.).

C. J.

Absorption von Ammoniakgas durch Calciumsulfat.

E. H. Jenkins bestimmte die Grösse der Absorption von H^3N durch CaSO^4 unter verschiedenen Bedingungen. Das Sulfat wurde dem Gase 5 Stunden lang ausgesetzt. Längere Einwirkung hatte keinen merklichen Einfluss auf die Grösse der Absorption. Anhydrit zeigte sich nicht der geringsten Absorption für H^3N fähig, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 50° und 100° . In gleicher Weise zeigten natürlicher Gyps, sowie kalt oder heiss gefällter schwefelsaurer Kalk mit ihrem normalen Krystallwassergehalt keine Absorption weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 50° . Wenn jedoch diese Substanzen durch Erwärmen einen Theil ihres Wassers verloren hatten, so absorbirten sie, wenn auch unbedeutend, Ammoniak; z. B. natürlicher Gyps mit 5,9 % H^2O 0,66 % H^3N und mit 0,7 % H^2O 2,37 % H^3N . Was den Einfluss der Temperatur betrifft, so ist bemerkenswerth, dass mit Zunahme derselben die Absorption

vergrössert wird. Natürlicher Gyps durch Erhitzen bis auf 0,7 % H^2O befreit, absorbirte

bei gewöhnlicher Temperatur	2,37 %.
- 50°	2,87 -
- 100°	3,01 -

Käuflicher gebrannter Gyps absorbirte bei denselben Temperaturen beziehungsweise 1,11, 1,20 und 1,35 % H^2O .
(*Journ. f. pract. Chem.* 13, 239. 1876.). C. J.

Siliciumverbindungen.

Die Resultate einer umfassenden Arbeit, welche Troost und Hautefeuille über Siliciumverbindungen neuer Art veröffentlicht haben, concentriren sich in folgenden Punkten.

Das Studium der zur Verflüchtigung des Siliciums nothwendigen Bedingungen und der dabei entstehenden Producte führte die Genannten zur Entdeckung einiger neuen Verbindungen, unter welchen sie ein Subfluorür und zwei Subchlorüre isolirt haben. Diese drei Siliciumverbindungen zeigen die bemerkenswerthe Eigenschaft einer zwischen bestimmten Temperaturgrenzen rasch wachsenden Dissociationstension, welche ein Maximum erreicht, um dann wieder zu fallen, so dass also diese Körper bei einer höheren Temperatur entstehen können, als diejenige ist, bei welcher sie sich zersetzen. Im Gang der betreffenden Untersuchungen gelang es, in einer Anzahl von Chlorüren das Chlor theilweise direct durch Sauerstoff zu ersetzen und so mehrere Reihen von Oxychlorüren herzustellen, unter anderen die sehr regelmässige von Oxychlorüren des Silicium. Es wurde ferner festgestellt, dass durch die Wirkung der Wärme auf eines dieser Oxychlorüre andere verwickelter zusammengesetzte Oxychlorüre mit progressivem Condensationsverhältniss entstehen, deren Reactionen auf eine gewisse Verwandtschaft mit den schwersten vom Acetylen derivirenden Kohlenwasserstoffen hindeuten. Mit Hülfe eines der neuen Oxychlorüre von der Formel $\text{Si}^8\text{O}^8\text{Cl}^8$ ist die Herstellung eines Aethers von entsprechendem Condensationsverhältniss gelungen, und gezeigt worden, dass durch die Einwirkung des Ammoniaks auf solchen von den Oxychlorüren hergeleiteten Aether Amidverbindungen sich erhalten lassen, welche dem Oxamsäureäther analog sind. (*Annales de Chimie et de Physique.* 5. Série. Tom. VII, pag. 452.).

Dr. G. V.

Der Natronsalpeter Südamerikas.

Der Massenexport von Natronsalpeter aus Peru zur Fabrikation von künstlichem Dünger hat der dortigen Regierung die Besorgniss eingeflösst, es möchte dadurch die Nachfrage nach Guano verringert und eben damit das Interesse des Fiskus geschädigt werden, welchem ein neuer Finanzplan gerade durch die Monopolisirung des Guanohandels wieder aufhelfen wollte. Man glaubte dem durch einen erheblichen Ausfuhrzoll auf Natronsalpeter begegnen zu können, hat aber damit nichts erreicht, als eine beginnende Verpflanzung der Salpeterausbeutung auf bolivianischen Boden, wo sich sehr bedeutende Lager des Chilisalpeters sogar unter viel günstigeren örtlichen Verhältnissen vorfinden. Zwei Umstände sind es, welche der Gewinnung und dem Export von Natronsalpeter aus Chili ein günstiges Prognostikon zu stellen erlauben. Einmal hat die Regierung von Bolivia in richtiger Erkenntniss der grossen Schwierigkeiten, welche sich jeder Ausbeutung der Mineralschätze durch zu weit gehende Parcellirung des Bodens in den Weg stellen, schon vor drei Jahren durch ein besonderes Gesetz einer solchen entgegen gewirkt, so dass jetzt für jede Concession zur Salpetergewinnung in Bolivia ein neunzigmal so grosses Bodenquadrat zur Verfügung gestellt werden kann, wie in Peru. Hier müssen die wenn auch einfachen Fabrikationsbaulichkeiten daher häufig von der Stelle wandern, was mit grossen Kosten verknüpft ist, während sie dort viel länger aus ihrer Umgebung mit Rohmaterial versehen werden können. Ferner sichert ein im Jahr 1874 abgeschlossener Vertrag zwischen Chili und Bolivia den Salpeteraffinerien des letzteren Landes auf ein Vierteljahrhundert vollständige Befreiung von allen Exportabgaben. (*Annales de Chimie et de Physique. 5. Série. Tome VII. pag. 289.*)

Dr. G. V.

Salpetersäurebildung im Boden.

Stickstoffhaltige Substanzen geben in Pflanzenerde, Humusboden oder ähnlich gemischte Erdgemenge gebracht, Veranlassung zur Bildung von Nitraten, welche stets langsam und nur nach Maassgabe des vorhandenen Sauerstoffs und bei entsprechender Durchfeuchtung stattfindet. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass der gasförmige Stickstoff der Atmosphäre nicht direct an der Entstehung von Nitriten theilhaftig ist.

Boussingault hat nun vergleichende Studien über den Einfluss der Pflanzenerde und ihrer mineralischen Bestandtheile auf die Nitrification stickstoffhaltiger organischer Materien angestellt, indem er humusfreie Gemenge von natürlichen Thonerdekalksilicaten mit organischen stickstoffhaltigen Substanzen einerseits, Mischungen der letzteren mit humushaltiger Ackererde andererseits Jahrelang sich selbst überliess. Im ersten Falle waren nur Spuren, im zweiten reichliche Mengen von Salpetersäure entstanden. Somit ist dem Einflusse der schon für sich nitrificirbaren Pflanzenerde die Entstehung der Nitate im Boden auf Kosten des Stickstoffs der hinzugebrachten stickstoffhaltigen Düngersubstanzen zuzuschreiben. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXIII. pag. 354.*) Dr. G. V.

Ein Verbrennungsproduct des Schiesspulvers.

Unter den Verbrennungsproducten des Schiesspulvers geben die ausgeführten Analysen auch einen zwischen 2 und 20 Procent schwankenden Gehalt an unterschwefligsaurem Kali an. Berthelot hat nun an der Hand thermischer Versuche nachgewiesen, dass das aufgefundene Kaliumhyposulfit nur zu einem sehr kleinen Theile eigentliches Verbrennungsproduct sein kann, vielmehr erst bei der nicht zu vermeidenden Berührung des bei der Verbrennung entstandenen Schwefelkaliums mit dem Sauerstoff der Luft sich gebildet haben muss. So erklärt sich auch die variable Menge des Hyposulfits sehr einfach aus der mehr oder minder grossen Sorgfalt, welche während der Analyse auf den Ausschluss der Luft verwendet worden ist. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXIII. pag. 247.*) Dr. G. V.

Bestimmung des Atomgewichts von Cäsium und Rubidium.

R. Godeffroy hat die Atomgewichte des Cäsiums und Rubidiums neuerdings bestimmt, mit Anwendung sehr sorgfältig gereinigter Substanz. Die Zahlen wichen nur wenig von den früher gefundenen ab. Für Cäsium findet derselbe: 132,6 — Bunsen: 133, für Rubidium findet er: 85,5 — Bunsen: 85,36 und Piccard: 85,4. (*Ann. Ch. u. Ph. 181. 2. 176.*) C. E.

Darstellung von Baryum.

Serge Kern schlägt zur Gewinnung von Baryum ein neues Verfahren vor: Zerlegung von Jodbaryum durch Natrium. Dasselbe hat vor den sonst üblichen: Zerlegung des Chlorbaryums durch den Strom, Behandlung von BaO mit K und Hg, Zusammenbringen einer concentrirten BaCl²-Lösung mit Natriumamalgam — bezüglich der Kosten und Bequemlichkeit viel voraus. Jodbaryum stellt man dar durch Zusammenbringen von $6\text{BaH}^2\text{O}^2 + 6\text{J}$, wobei 5BaJ^2 und $\text{Ba}(\text{JO}^3)^2$ neben $6\text{H}^2\text{O}$ gebildet werden. Das Jodat wird durch Schwefelwasserstoff reducirt und das gesammte Jodiür getrocknet. Hiervon wird ein Theil feingepulvert und mit einer äquivalenten Menge Natrium in eisernem Gefässe erhitzt, das gebildete Baryum, durch Amalgamirung entzogen, ist viel compacter als auf andere Weise dargestelltes. (*Monit. scientif. Mai 1876. 528.*)

C. E.

Zur Entdeckung des Galliums.

D. Mendeleeff schreibt: „Im Jahr 1869 habe ich folgendes Gesetz aufgestellt: „Die Eigenschaften der einfachen Körper, die Zusammensetzung ihrer Verbindungen, sowie die Eigenschaften dieser letzteren, sind periodische Functionen der Atomgewichte der Elemente.“ Unter den verschiedenen Anwendungen dieses Gesetzes erwähne ich die folgenden:

1) Dieses Gesetz bildet die Grundlage des vollständigen, sich aus acht Gruppen zusammensetzenden Systems der Elemente.

2) Es erfordert die Aenderung der Atomgewichte einiger noch ungenügend studirter Metalle, wie des Indium, Uran, Cer, Thor, Erbium und Didym.

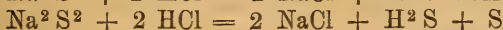
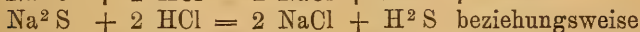
3) Dieses Gesetz zeigt die Lücken an, welche noch in dem System der bekannten Elemente existiren, und erlaubt die Eigenschaften der noch unbekannten Elemente, sowie diejenigen ihrer Verbindungen vorauszusehen. Diese noch zu entdeckenden Elemente nannte ich „Ekaaluminium El. und Ekasilicium Es.“ und bezeichnete im Voraus ihre Eigenschaften.

In dem von Lecoq de Boisbaudran in der Blende von Pierrefitte auf spectralanalytischem Wege gefundenen und von ihm Gallium getauften neuen Metall glaubt nun Mendeleeff jenes hypothetische Ekaaluminium erkennen zu dürfen und giebt schliesslich den Rath, auf das Eifrigste auch nach

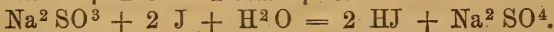
dem Ekasilicium zu suchen und zwar in der Nähe von Arsen und Titan. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXIII. pag. 351.*) Dr. G. V.

Ultramarin.

Bekanntlich verhalten sich blaues und grünes Ultramarin verschieden gegen Säuren. Während bei der Zersetzung des grünen Ultramarins durch HCl ein grosser Theil (oft die ganze Menge) des Schwefels als H^2S entweicht, entwickelt sich bei der Zersetzung des blauen Ultramarins nur wenig H^2S und der grösste Theil des Schwefels bleibt als solcher zurück. Einige Chemiker nahmen an, so z. B. Brockmann und Brennlín, dass im blauen Ultramarin ein Polysulfuret des Natriums (etwa Na^2S^5), im grünen dagegen Na^2S (oder Na^2S^2) enthalten sei. Die Gleichungen:



würden alsdann das verschiedene Verhalten der Ultramarine erklären. Ritter, Wilkens und andere Chemiker dagegen behaupteten, dass das blaue Ultramarin neben Schwefelnatrium noch polythionsaures Natron, besonders unterschwefligsaures Natron enthalte. Schützenberger gelang es zuerst, die Anwesenheit von Sauerstoffverbindungen des Schwefels mit Sicherheit nachzuweisen. Derselbe erhitzte Ultramarin in einem Kohlensäurestrom mit HCl und leitete die sich entwickelnden Gase in Wasser; dasselbe trübte sich durch Ausscheidung von Schwefel, wodurch bewiesen war, dass sich neben H^2S gleichzeitig SO^2 entwickelt hatte: $SO^2 + 2 H^2S = 2 H^2O + 3 S$. Nimmt man die Zersetzung des Ultramarins bei Gegenwart von Jodlösungen vor, so müssen die Schwefelverbindungen in folgender Weise auf das Jod einwirken:



Durch Benutzung dieser 3 Reactionen gelang es R. Hoffmann nachzuweisen, dass bei der Zersetzung des Ultramarins schweflige Säure, unterschweflige Säure und Schwefelsäure auftreten. Die Untersuchung ergab, dass der Gehalt des blauen Ultramarins an Sauerstoffverbindungen des Schwefels wesentlich für dasselbe zum Unterschiede vom grünen Ultra-

marin ist, jedoch so gering, dass die Frage gestellt werden muss, ob diese Körper wirklich zur Constitution des Ultramarins gehören oder nicht vielmehr einem secundären Prozesse, einer theilweisen Verbrennung des Ultramarins, ihre Entstehung verdanken. Zur Entscheidung dieser Frage stellte Jul. Philipp verschiedene Versuche an. Zunächst wurde blaues Ultramarin bei Luftzutritt gegläht, so dass es theilweise weiss, also zerstört wurde; in dieser Masse wurde nach dem vollständigen Auswaschen mit Wasser eine ziemliche Menge H^2SO^4 gefunden. Es scheint demnach die bei der Zersetzung des Ultramarins durch Säuren auftretende H^2SO^4 zum Theil wenigstens ihre Entstehung einer zuweit getriebenen Oxydation, wodurch etwas Ultramarin zerstört wurde, zu verdanken. Ein Probe Ultramarin, mit H^2O im zugeschmolzenen Rohre auf 180° erhitzt, reagirte in der wässrigen Lösung auf schwefligsaures und unterschwefligsaures Natron. Nach dem Verfasser sind jedoch diese Sauerstoffverbindungen nicht wesentlich für die Constitution des blauen Ultramarins, da sich aus dem grünen Ultramarin blaues erhalten lässt, ohne dass sich die Vertheilung des Schwefels irgendwie ändert.

Zur Ueberführung des grünen Ultramarins in blaues eignen sich unter anderen folgende Methoden:

- 1) Oxydation durch den Sauerstoff der Luft beim Erhitzen oder durch Schmelzen mit chlorsaurem Kali;
- 2) Ueberleiten von Chlor;
- 3) durch Erhitzen mit H^2O auf 160° .

Ein nach letzter Methode im zugeschmolzenen Rohre behandeltes grünes Ultramarin nahm eine schön hellblaue Farbe an, das Gewicht blieb fast unverändert und das Wasser hatte nur geringe Mengen von Natriumverbindungen aufgenommen. Die Bestimmung des Schwefels in den verschiedenen Verbindungsformen, in denen derselbe bei der Zersetzung durch Salzsäure auftritt, ergab, dass die Vertheilung des Schwefels in dem auf nassem Wege erhaltenen blauen Ultramarin vollständig identisch ist mit der im ursprünglich grünen Ultramarin. Hieraus folgt, dass die Oxydationsproducte, die im Blau der gewöhnlichen Fabrikation auftreten, nicht zur Constitution des Ultramarins gehören, ihre Entstehung vielmehr secundären Prozessen bei der Fabrikation verdanken.

Zur Erklärung des Unterschiedes des grünen vom blauen Ultramarin bleibt die einzige, mit allen Erscheinungen im Einklange stehende Annahme übrig, dass das grüne Ultra-

marin einer kleinen Menge von Einfach-Schwefelnatrium seine Farbe verdankt und dass nach deren Entfernung die blaue Farbe zum Vorschein kommt. Entsprechend der naheliegenden Vermuthung, dass durch Schmelzen des blauen Ultramarins mit Schwefelnatrium grünes entstehen würde, erhielt Verfasser in der That grünes Ultramarin beim Schmelzen von blauem mit einem Gemenge von Natriumsulfat und wenig Kohle. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 1109.*) C. J.

Darstellung didymfreien Cers.

Von allen übrigen Verunreinigungen ist Cer leicht zu befreien, aber sehr schwer von Lanthan und Didym. Ein charakteristisches Reagens auf Lanthan besitzen wir noch nicht, nur seine Aehnlichkeit mit Didym berechtigt einigermaassen zu dem Schlusse, dass ein didymfreies Cerpräparat auch lanthanfrei ist. Dagegen giebt es ein sehr scharfes Reagens auf Didym: die Gladstone'schen Absorptionslinien. H. Bührig untersuchte nach den Methoden von Hermann, Bunsen, Holzmann etc. dargestelltes Cer auf seine Reinheit, aber bei allen liess sich durch das Spectroscop Didym nachweisen.

Schwedischer Cerit wurde fein gepulvert mit conc. H^2SO^4 aufgeschlossen, in Eiswasser eingetragen, wobei sich die Sulfate lösen, während SiO^2 zurückbleibt. Aus dem wässrigen Auszuge werden durch H^2S die schweren Metalle abgeschieden und aus dem Filtrat, nach Oxydation von FeO zu Fe^2O^3 durch Einleiten von Cl , auf Zusatz von Oxalsäure das Cer, Lanthan und Didym gefällt. Die aus dem Cerit erhaltenen Oxalate des Cers, Lanthans und Didyms werden geglüht, in HNO^3 gelöst und durch verdünnte H^2SO^4 das Cer als basisches schwefelsaures Ceroxydoxydul gefällt. Dasselbe wird durch Decantiren gut ausgewaschen und dann das sehr didymarme Cersalz in H^2SO^4 gelöst, mit conc. HNO^3 und Mennige versetzt und anhaltend und heftig über Kohlenfeuer gekocht.

Mennige und Salpetersäure werden abwechselnd in kleinen Portionen so lange zugesetzt, als die Lösung mit Bleiessig versetzt noch einen Niederschlag von PbSO^4 giebt. Dann wird das Gemenge noch $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht, wobei von Zeit zu Zeit die verdampfte HNO^3 ersetzt wird. Nach dem Erkalten und Absetzen des Bleiniederschlages wird die klare Lösung abge-

zogen, der Rückstand wiederholt mit verdünnter HNO^3 digerirt und alle Lösungen in einer Porcellanschaale zum Syrup verdampft. Dieser Syrup wird mit sehr viel siedend heissem Wasser in einen Glascylinder gespült, wo sich das basische Cernitrat als hellgelber Niederschlag absetzt. Der Niederschlag wird dann gut (circa 20 Mal) mit viel heissem H^2O ausgewaschen, in einer Platinschaale mit concentrirter H^2SO^4 digerirt, die überschüssige Säure abgeraucht und mässig geglüht, bis die Masse weiss geworden ist, wobei sie in Ceroydulsulfat übergeht. Sie wird dann mit kaltem H^2O aufgenommen, wobei alles Cersulfat neben wenig PbSO^4 in Lösung geht. Diese Lösung, durch H^2S entbleit, schied beim Eindampfen auf dem Wasserbade farblose, wasserhelle Krystalle von schwefelsaurem Ceroydul aus, die vollkommen didymfreies Spectrum gaben.

Sie enthielten jedoch noch Eisen, Alkali, Kalk und Magnesia. Die Krystalle wurden in viel H^2O gelöst, und aus dieser verdünnten Lösung durch reine Oxalsäure das Cer gefällt, die Oxalate sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen, getrennt und geglüht.

Das hierbei resultirende Ceroydoxydul wurde in conc. H^2SO^4 gelöst, die überschüssige Säure abgedampft und die Masse weiss geglüht, wobei das Oxydulsalz entsteht. Dieses wird in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst, das etwa beigemengte Oxyd durch schweflige Säure reducirt und die Lösung dann zum Sieden erhitzt, wobei sich fast alles Sulfat ausschied und mit siedendem Wasser gewaschen wurde. Das schwefelsaure Ceroydul, mehrmals auf die angegebene Weise umkrystallisirt, war völlig frei von allen Beimengungen.

Zur Atomgewichtsbestimmung verwandte der Verfasser oxalsaures Ceroydul, welches auf folgende Weise rein dargestellt wurde. Schwefelsaures Oxydul wurde aus sehr verdünnter Lösung als Oxalat gefällt und dieses gut ausgewaschen, jedoch reagirte der Niederschlag nach tagelangem Auswaschen noch auf Schwefelsäure. Er wurde desshalb in kochender conc. HCl gelöst und in eine stark verdünnte Oxalsäurelösung filtrirt. Das ausgeschiedene und mit heissem Wasser ausgewaschene Oxalat gab, in HNO^3 gelöst, weder mit BaCl^2 noch mit AgNO^3 eine Trübung. Das Oxalat wurde auf einem Filter bei 60° getrocknet und ergab das Atomgewicht des Cerium's = 94,1782. Zur Analyse des Cers bemerkt Bührig, dass die Fällung des Ceroyduls durch Ammoniak völlig verhindert wird durch Weinsäure und Citronensäure, wogegen Zucker und Ameisensäure keinen nach-

theiligen Einfluss ausüben. Von den Alkalien ist Cer leicht zu trennen, von K^2O und Na^2O durch H^3N , oxalsaures Ammon und freie Oxalsäure, von Ammoniak durch freie Oxalsäure. Von Baryt und Strontian wird das Cer durch H^2SO^4 , von Kalk durch H^3N getrennt und von Magnesia durch Oxalsäure, ebenso von Thonerde, wobei die Oxalsäure in grossem Ueberschuss vorhanden sein muss. Nickel, Cobalt und Zink lassen sich aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff vollständig von Cer trennen. Von Eisen lässt sich das Cer durch Oxalsäure gut trennen, jedoch nur wenn das Eisen als Oxyd vorhanden ist.

Im Verlaufe der Untersuchung machte Verfasser die Entdeckung, dass die Reaction auf Eisen mittelst Rhodankalium durch die Anwesenheit schwefelsaurer Salze oder freier Schwefelsäure bedeutend beeinträchtigt wird. (*Journ. f. pract. Chemie* 12, 209. 1875.).
C. J.

Ein Mangansulfat.

Fremy kam auf die Vermuthung, dass die weinrothe Flüssigkeit, welche bei der Sauerstoffdarstellung durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Manganhyperoxyd entsteht, das Sulfat eines basischen Manganoxyds enthalte, welches letztere sich seinem Sauerstoffgehalte nach zwischen das Manganoxydul und das bekannte Sesquioxyd in die Mitte stelle. Versuche, die neue Basis oder ihr Sulfat aus der erwähnten rothen Flüssigkeit abzuscheiden und die Zusammensetzung zu bestimmen, scheiterten an der leichten Zersetzbarkeit des fraglichen Körpers durch Wasser sowohl, als durch Wärme. Dagegen gelang es Fremy, durch Vermischen concentrirter Lösungen der Sulfate von Manganoxydul und Manganesquioxyd, welche stark sauer sein müssen, sechsseitige Tafeln des gesuchten Sulfates zu erhalten, welche weinroth gefärbt und in Schwefelsäure löslich sind. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXIII. pag. 241.*)
Dr. G. V.

Auflösung von Gasen in Eisen und Stahl.

Troost und Hautefeuille, welche schon wiederholt Beobachtungen über die Absorption von Gasen durch verschiedene Metalle gemacht haben, ermittelten neuerdings wieder Interessantes in dieser Richtung vom Eisen.

Wenn geschmolzenes Gusseisen mit Kieselsäure oder Silicaten in Berührung ist, so entwickelt sich Kohlenoxyd in Folge der Einwirkung des Kohleneisens auf die Kieselsäure, wodurch das Gusseisen reicher an Silicium und ärmer an Kohlenstoff wird. Dieser Gehalt an Silicium beeinträchtigt die sonst ziemlich erhebliche Lösungsfähigkeit des geschmolzenen Gusseisens für Wasserstoff wesentlich, während dieselbe durch einen Mangangehalt bekanntlich nicht unbeträchtlich erhöht wird. Dagegen wird die schon an und für sich geringere Löslichkeit des Kohlenoxyds in Gusseisen durch einen Gehalt an Mangan noch mehr eingeschränkt, ja sogar völlig aufgehoben, wenn die Manganmenge grösser ist. Nach dem Erkalten halten die Gusseisenmassen noch Gasmengen zurück, welche man durch erneutes Erhitzen austreiben kann, wobei aber die Temperatur 800° nicht übersteigen darf, da sonst Reaction zwischen den vorhandenen Elementen stattfindet. Uebrigens ist, verglichen mit den beiderseitigen Mengenverhältnissen im geschmolzenen Guss, der Wasserstoffgehalt des erstarrten relativ grösser als der Gehalt an Kohlenoxyd. Auch im erkalteten Guss begünstigt ein Mangangehalt die Zurückhaltung des Wasserstoffs. Der Stahl löst viel weniger Gase auf als das Gusseisen, den Wasserstoff in grösserer Menge als das Kohlenoxyd, welches denn auch beim Erkalten weniger energisch festgehalten wird. Sehr fein zertheiltes und von allen condensirten Gasen befreites Eisen zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch dagegen bei dem Siedepunkt des Wassers. Dabei geht die Zersetzung in dem Grade schneller vor sich, als das Eisen feiner zertheilt ist. (*Annales de Chimie et de Physique. 5 Série. Tome VII. pag. 155.*) Dr. G. V.

Verhalten von Eisenoxydul- und Eisenoxyd-, sowie von Thonerdesalzen gegen kohlensauren Kalk bei Gegenwart von Wein- oder Citronensäure.

Bekanntlich werden die genannten Salze bei Gegenwart von Citron- oder Weinsteinsäure durch Alkalien nicht gefällt. Warrington hat nun bei Aufarbeitung der Mutterlaugen von Darstellung der beiden genannten Säuren, wobei dieselben mit kohlensaurem Kalk behandelt wurden, gefunden, dass die Citronensäure der Abscheidung der Basen aus jenen Salzen (ingeleichen des phosphorsauren Eisenoxyds und der phos-

phorsauren Thonerde aus sauren Lösungen) weit hinderlicher ist als die Weinsteinsäure. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 288. Jun. 1876. p. 523.*) Wp.

Tellur als Verunreinigung der officinellen Wismuthpräparate.

In England ist es verschiedentlich vorgekommen, dass Personen nach dem Gebrauch von salpetersaurem oder kohlen-saurem Wismuthoxyd einen unerträglich stinkenden Athem, ja selbst eine solche Hautausdünstung bekamen. Brownen vermuthete zuerst, dass dies von einem Arsengehalte der Präparate herrühre, die Untersuchung bestätigte dies aber nicht, dagegen wurde es sehr wahrscheinlich, dass Tellur die Ursache sei. Br. kochte das salpetersaure Wismuthoxyd mit Kalilauge, trocknete ein, mischte mit Kohle und glühte. Die Schlacke gab mit Wasser eine rothe Lösung, die mit Schwefelammonium vermischt und dann mit Essigsäure gefällt einen braunen Niederschlag von Schwefeltellur gab. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 290. Jan. 76. p. 561.*) Wp.

Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers.

Seit langer Zeit ist es bekannt, dass gewisse Körper, wie Tannin, Silbernitrat, Morphin etc. im Stande sind, die Lichtempfindlichkeit des Jodsilbers ganz bedeutend zu erhöhen. Man nennt in der Photographie diese Körper Sensibilisatoren; das wirksamste ist Silbernitrat. Man sollte erwarten, dass diese Körper in gleicher Weise auf die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers wirkten, wie auf die des Jodsilbers. Angestellte Versuche haben jedoch ergeben, dass dies nur unter gewissen Bedingungen der Fall ist. Diese Empfindlichkeit wurde wesentlich gesteigert nur durch Silbernitrat, in viel schwächerem Grade durch Tannin; dagegen bewirkte trockene Pyrogallussäure, Gallussäure und Morphin, welche Jodsilber sehr empfindlich machen, auf Bromsilber eine deutliche Empfindlichkeitsverminderung. Nach Schnauss verhält sich das Jodsilber gegen das Licht verschieden, je nachdem es mit einem Ueberschuss von Silbernitrat oder Jodmetall niedergeschlagen ist. Diese Erscheinung erklärt H. W. Vogel dadurch, dass AgJ stets Spuren des überschüssigen Fällungsmittels ein-

schliesst, also entweder AgNO_3 oder z. B. KJ . Nur ersteres aber bindet kräftig freies Jod und wirkt daher sensibilisirend. Bromsilber zeigt ähnliche Differenz je nach der Art der Fällung. AgBr mit einem Ueberschuss von KBr gefällt, ist weniger empfindlich, als AgBr mit Silbernitratüberschuss. Dagegen erhöhen obengenannte Sensibilisatoren ohne Ausnahme die Lichtempfindlichkeit des mit Ueberschuss von KBr gefällten AgBr in ganz bedeutendem Grade. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 667. 1876.*) C. J.

Darstellung und Eigenschaften der Chlor- und Bromverbindungen und des Oxydes des Goldes.

Julius Thomsen giebt folgende Notizen:

1) Golddoppelchlorid AuCl^3 . AuCl bildet sich leicht, wenn gasförmiges Chlor auf pulverförmiges Gold wirkt. Das Gold wird für diesen Zweck aus seinen Lösungen durch schweflige Säure reducirt, mit verdünnter HNO_3 ausgekocht, gewaschen und dann bei 170° getrocknet. Wenn man das Gold etwas comprimirt hat und es der Einwirkung des Chlors in einer weiten Glasröhre, deren Querschnitt es nur zum geringsten Theile füllt, aussetzt, beobachtet man die Bildung grosser lamellenartiger Krystalle von Goldchlorid AuCl^3 , welche den oberen leeren Raum der Röhre ausfüllen. Die Quantität ist aber immer nur sehr gering. Die Hauptmasse des Goldes wird in die Verbindung AuCl^3 . AuCl verwandelt.

2) Wasserfreies Goldchlorid AuCl^3 lässt sich sehr leicht in beliebiger Menge und zugleich sehr schnell in der Art darstellen, dass man das eben beschriebene Doppelchlorid durch Wasser zersetzt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde ist es in Gold und neutrales Goldchlorid zersetzt, und kann man nach J. Thomsen ein paar Hundert g. neutrales Goldchlorid leicht im Laufe von $1\frac{1}{2}$ Stunden aus pulverförmigem Gold als wässrige Lösungen darstellen. Verdünnte Lösungen von Goldchlorid zersetzen sich ziemlich leicht beim Eindampfen, dagegen lässt sich eine conc. Lösung ohne Zersetzung vollständig einengen und es resultirt dann wasserfreies Goldchlorid. Man zersetzt deshalb das Doppelchlorid mit so wenig Wasser, dass sich eine syrupdicke Flüssigkeit bildet, unterstützt wenn nöthig die Zersetzung durch Erwärmung und giesst vom ausgeschiedenen Golde ab.

3) Krystallisirtes, wasserhaltiges Goldchlorid $\text{AuCl}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$. Wird die oben erwähnte neutrale Goldchloridlösung so weit

eingedampft, dass sich auf der Oberfläche eine Krystallhaut bildet, so giebt die Lösung in trockner Luft grosse dunkel-orangefarbige, spröde Krystalle. Auf einer Thonplatte über Schwefelsäure getrocknet, entsprechen sie nach Verlauf eines Tages obiger Formel.

Das wasserhaltige Goldchlorid verliert in trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur völlig sein Wasser.

4) AuCl Goldchlorür. AuCl^3 einer Temperatur von 185° ausgesetzt verwandelt sich in AuCl .

5) Golddoppelbromid AuBr^3 . AuBr . Man übergiesst pulverförmiges Gold (siehe oben) mit Brom, wobei unter starker Wärmeentwicklung eine kräftige Reaction eintritt. Lässt man den Ueberschuss von Brom durch Neigung des Gefässes verdampfen, so bleibt eine fast schwarze, spröde Masse zurück, die sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben lässt. Wird dieses Pulver wiederholt mit Brom behandelt, so wird nur wenig Brom mehr aufgenommen und wenn die Gewichtszunahme beendigt ist, entspricht es obiger Zusammensetzung.

6) Wasserfreies Goldbromid AuBr^3 . Wird das Doppelbromid in einem Kolben mit wasserfreiem Aether übergossen, indem man gleichzeitig durch Aufsaugen von Luft die Flüssigkeit stark abkühlt, um eine Reduction zu verhindern, so resultirt leicht eine conc. Lösung von AuBr^3 in Aether, indem Gold zurückbleibt. Wird ein Tropfen dieser Lösung auf eine Glasplatte gebracht, so verdampft der Aether und AuBr^3 scheidet sich als eine schwarze, sehr feine krystallinische Schicht ab. Um eine grössere Quantität darzustellen, muss man bei sehr niedriger Temperatur verdampfen. Am besten in der Weise, dass man ein in einen stark ziehenden Schornstein mündendes Rohr mit dem anderen Ende in ein Becherglas endigen lässt, welches die Lösung enthält. AuBr^3 ist ein dunkelbraunes Pulver, wasserfrei und nicht zerfliesslich an der Luft, in Wasser und Aether ist es völlig löslich.

7) Wasserstoff-Goldbromid $\text{AuBr}^4\text{H} + 5\text{H}^2\text{O}$ wird dargestellt, indem man pulverförmiges Gold mit Brom übergiesst, nach beendigter Reaction für jedes Atom Au ein Molecül HBr vom spec. Gew. 1,38 hinzufügt (d. h. für je 100 g. Gold 100 g. HBr von obigem spec. Gew.) und dann soviel Brom, dass das Gold sich völlig löst. Man lässt die Flüssigkeit einige Augenblicke stehen, damit etwaige ungelöste Goldkörner sich absetzen, giesst sie dann in eine Porcellanschale und lässt sie an einem kühlen Orte stehen. Es bilden sich bald

grosse, nadelförmige, dunkelzinnoberrothe, spröde, luftbeständige Krystalle. Das Wasserstoffgoldbromid ist luftbeständig, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist; bei $+ 27^{\circ}$ schmilzt es in seinem Krystallwasser. Bei minderer Temperatur kann es aber sowohl in gewöhnlicher Luft, als über Schwefelsäure oder Kalk aufbewahrt werden, ohne sein Gewicht zu ändern.

8) AuBr Goldbromür. Wasserstoffgoldbromid in einer Porcellanschale in der Art erhitzt, dass die Wärme nur auf den Boden, nicht auf die Wände der Schale wirkt, schmilzt zuerst und lässt dann HBr und H^2O entweichen. Wieder festgeworden besteht die Masse wesentlich aus $AuBr^3$, welche nun einige Stunden einer Temperatur von 115° ausgesetzt wird, indem man sie dann und wann mit einem Pistill zerreibt. Sie wird zuletzt gelblich grau und ist dann AuBr. Das Goldbromür ist gelblichgrau, luftbeständig, in Wasser unlöslich und zersetzt sich bei erhöhter Temperatur in Brom und Gold.

9) Goldoxydhydrat. Eine stark' verdünnte Lösung von $AuCl^3$ wird mit 3 Mol. NaOH versetzt; die Flüssigkeit wird erst hellgelb, dann dunkelbraun, darauf wird eine Lösung von Natriumsulfat hinzugefügt, wodurch sich das Goldoxydhydrat mit dunkelbrauner Farbe niederschlägt.

Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, bis das Filtrat weder auf H^2SO^4 noch HCl reagirt, dann wieder vom Filter abgespült, mit starker HNO^3 erwärmt, um mit niedergerissenes NaOH zu entfernen, und dann von neuem abfiltrirt und ausgewaschen. Das Goldoxydhydrat ist dunkelbraun, unlöslich in H^2O , dagegen leicht löslich in stark verdünnter HBr, langsamer in stark verdünnter HCl. (*Journ. f. pract. Chemie. Bol. 13. S. 337. 1876.*) C. J.

Das Polarimeter

giebt nach Untersuchungen von Muntz oft bei Bestimmung des Zuckergehalts von Flüssigkeiten falsche Resultate je nach den Salzen, die sich in der Flüssigkeit ausserdem befinden. Kohlensaures Natron und Borax z. B. bewirken eine Minderanzeige des Zuckers von 3 bis 4 %; einige Salze sind ohne Einfluss, andere aber beeinflussen die Angabe des Polarimeters beträchtlich. (*Revue des Bières, des Vins et des Alcools. 1876. No. 134.*) R.

Die mechanischen Malzdarren

wurden zuerst von Norton 1860 eingeführt, ihm folgten Tonar, Tischbein, Münnich und Kadden-Wittig, Gecmen, Overbeck. Zu grossem wie zu kleinem Betriebe sind die nach dem patentirten System Gecmen von Noback und Fritze in Prag (alleinige Patentinhaber für Oesterreich seit schon acht Jahren) dargestellten mechanischen Malzdarren die vorzüglichsten. Das in diesen Darren dargestellte Malz ist von bester Qualität, während die Herstellung leicht ist und in wenig Zeit mit wenig Kosten geschieht. Zuerst in Anwendung brachte diese Art Malzapparate der Fürst Johann Adolph Schwarzenberg und seine Beamten Hanamann, Jaksch und Trostmann.

Die Darre besteht hauptsächlich in einem verticalen Heizapparat, der alle guten Eigenschaften der oft benutzten englischen Doppeldarren besitzt, daneben den Vorthail einer besseren Ausnutzung der Wärme, indem ein besonderer Apparat im Ofen die Kohlen erst von ihrer Feuchtigkeit befreit, welche jede Kohle in bestimmter Menge enthält. Daher kommt eine beträchtliche Ersparniss an Brennmaterial. 60 Ctr. Malz verlangen nur 12 bis 15 Centner Kohle mittlerer Qualität. Die Regelung der Temperatur durch warme und kalte Züge liegt in der Hand des Aufsehers, und die Construction des Ofens wie der ganzen Darre gestattet die Anwendung jedes Brennmaterials, ohne die Qualität des Malzes zu beeinträchtigen.

Die andern Theile der Darre setzen sich aus beweglichen Hürden zusammen, die mit solcher Genauigkeit und Leichtigkeit ihren Zweck erfüllen, dass sie alles bis jetzt in dieser Hinsicht Dagewesene übertreffen. Sie befinden sich in sechs Lagen mit je 36 Centimeter Zwischenraum übereinander und gerade hierin hat man bisher grosse Fehler gemacht, indem man 20 und mehr Hürden übereinander stellte, wodurch schlechter Zug und grosse Verschleimung der Malzstärke entstand. Selbst auf der obersten, der sechsten Hürde liegt das Malz nicht dicker als 7 Centimeter, welche infolge der fortwährenden Austrocknung auf die Hälfte zusammenschrumpfen. Das auf den sechs Hürden zugleich befindliche Malz erreicht nicht dieselbe Quantität wie das auf ein Mal auf eine gewöhnliche Doppeldarre gebrachte.

7 Centimeter über der obersten Hürde läuft ein Wagen in Schienen, der nach unten eine Oeffnung hat, in normaler

Stellung den obersten Raum schliesst und die Operation des Aufschüttens erleichtert.

Durch die stricte Beobachtung der gleichmässigen Malzdicke auf allen Hürden während der ganzen Darrung erhält man ein gleichmässiges Product.

Die Arbeit des Aufschüttens erfordert 8 Minuten, die Bewegung aller Hürden 15 Minuten, weil sich gleichzeitig alle damit verbundenen Jalousieen mit bewegen. Je nach der Qualität und Farbe des Malzes, die man erreichen will, werden die Bewegungen ausgeführt, im Mittel alle halbe Stunden.

Andere Bestandtheile dieser Malzdarre sind: ein Kasten von Weissblech unter der untersten Hürde, um das gedarrte Malz aufzunehmen und durch eine Röhre tiefer zu befördern; Schornsteine für Rauch und Dämpfe, welche letztere mit einem Ventile versehen sind und dieselbe Construction haben wie bei den Doppeldarren.

Der ganze Apparat nimmt etwa ein Drittel des Platzes der gewöhnlichen Darre in Anspruch, folglich sind auch die Aufstellungskosten viel geringer. Man erspart an dieser neuen Malzdarre 40 Procent an Brennmaterial, 20 Procent an Handarbeit, 32 Procent an Kosten für Einrichtung. (*Revue des Bières, des Vins et des Alcools. 1876. No. 104.*)
R.

Die Brennerei in Deutschland.

Die Brennerei ist für die armen Landstriche das, was die Zuckerfabrikation für die reichen ist nicht nur in Deutschland, sondern auch in andern Ländern. 1836 hatte Deutschland 14,000 Brennereien, gegenwärtig 8,400. Die Zahl verminderte sich von Jahr zu Jahr, aber die Menge des verarbeiteten Materials vermehrte sich; nach den statistischen Berichten für 1873 wurden verbraucht: 4,500,000 Hektoliter Getreide, 24,000,000 Hektoliter Kartoffeln und 2,000,000 Hektoliter Melasse. Die kleine Industrie ist durch die grosse absorbirt worden. Das Brennereigewerbe Deutschlands geht durch eine schwere Krisis, die veranlasst ist durch ausserordentliche Erniedrigung des Verkaufspreises, eine Folge der Ueberproduction und der Concurrenz des Auslandes, namentlich Russlands, selbst auf dem deutschen Markte. Man verlangt eine Reform durch die Gesetzgebung, aber die grössten Autoritäten rathen, der grossen Production eine

Grenze zu setzen. Der Kartoffelbau für Brennereien hat in Ost- und Mitteldeutschland zum Nachtheile des Getreidebaues eine solche Ausdehnung erreicht, dass der Getreideimport nach Deutschland 1873 dem Auslande 440,000,000 Francs zugeführt hat. Bei der gegenwärtigen Lage der zugehörigen Gewerbe kann allein ein Umschwung zu Gunsten des Getreidebaues wirksam den Leiden der Ackerbau treibenden Bauern abhelfen. (*Revue des Bières, des Vins et des Alcools*. 1876. No. 114.). R.

Der Spirituspreis in Frankreich

war Mitte März 1876 zu Paris wie zu Lille für $\frac{3}{6}$ bei grosser Geschäftsstille ziemlich fest. Der Vorrath beträgt 14,125 Pipen (à 5 Eimer oder $2\frac{1}{2}$ Ohm) gegen 9,875 Pipen im Vorjahre zur selben Zeit. Eine merkliche Verminderung des Geschäfts ist im Süden Frankreichs eingetreten. Man schreibt dies dem Stillstehen mehrer Brennereien zu, deren Personal durch die Weinberge in Anspruch genommen ist. Ausserdem sind die Ordres von auswärts sehr selten. Dagegen ist das Geschäft in Branntwein in Armagnac und Charentes stark, der Cours ist fest, geht selbst in die Höhe, und der Export wie der Verkehr im Lande nehmen zu. (*Journal de l'Agriculture*. Mars 1876. pag. 477.). R.

Eisschwimmer

construirt Adolph Watzin in Prag aus dem besten steyrischen Stahl, aussen mit dem reinsten englischen Zinn verzinnt, innen zum Schutze gegen das Eis mit Oelfarbe gestrichen. Diese Apparate zeichnen sich durch Sauberkeit und Solidität vor allen andern aus. Der Schwimmer wird nach zwei verschiedenen Modellen angefertigt, entweder mit ganz glatter oder mit gerippter Wandung. Das letztere Modell bietet den Vortheil einer sehr grossen Oberfläche für die Abkühlung und ebenso mehr Festigkeit. Die Schwimmer stehen auf niedrigen ovalen Füßen, wodurch das Reinigen erleichtert wird, und werden in vier Grössen construirt:

18 Zoll weit und 30 hoch	
18 - - - 36 -	
21 - - - 36 -	
24 - - - 36 -	

(*Revue des Bières, des Vins et des Alcools*. 1876. No. 114, woselbst auch Abbildung.) R.

Bestimmung der Gerbsäure in Weinen.

Carpeni fällt den Wein mit ammoniakalischer essigsaurer Zinklösung. Das bei übersch. Ammoniak entstandene Zinktannat ist in Wasser, Ammoniak und überschüss. Reagens ganz unlöslich. Es ist durch Farbstoffe etwas gefärbt. Bis zum Kochen erhitzt, ballt sich der flockige Niederschlag zusammen. Nach dem Erkalten auf ein Filter gesammelt, wird derselbe mit kochendem Wasser ausgewaschen und dann in verdünnter Schwefelsäure gelöst.

Diese Lösung enthält die ganze Gerbsäure, ist durch Spuren von Oenocyanin leicht rosaroth gefärbt und wird durch übermangans. Kali bestimmt. Die Resultate waren sehr genau. (*Répert. de Pharmacie. No. 18. Juillet 1875. p. 390.*) Bl.

Fuchsin in Weinen nachzuweisen.

Nach Yvon werden 30 C.C. des verdächtigen Rothweins mit 1 — 2 g. Thierkohle geschüttelt. Es ist nicht nöthig, dass eine vollständige Entfärbung eintritt. Durch Asbest wird filtrirt, die rückständige Kohle mit Wasser ausgewaschen und dann mit Spiritus übergossen. Derselbe wird sofort roth gefärbt ablaufen, wenn Fuchsin der Farbstoff des Weines war. 2 Millig. Fuchsin auf ein Liter Wein sind noch deutlich nachzuweisen.

Die natürlichen Farbstoffe des Weines werden durch Spiritus der Kohle nicht wieder entzogen. (*Répertoire d. Pharmacie. No. 8. Avril 1876. p. 233.*) Bl.

Zur Erkennung des Farbstoffes im Weine

empfiehlt R. Sulzer die concentrirte Salpetersäure. Gleiche Theile Wein und Salpetersäure werden gemischt. Bei ächtem Wein hält sich die Farbe mindestens 1 Stunde, während bei künstlich gefärbtem Wein die Farbe sich innerhalb 1 Minute ändert oder verliert. Die Reaction ist zutreffend für den Farbstoff der Heidel- und Maulbeeren, für Phytolacca decandra, Malven, Campeche- und Fernambukholz, für Carmin und Fuchsin. (*Schweiz. Wochenschrift f. Pharmacie. XIV. Jahrg. 1876, p. 159.*) C. Sch.

Alkohol aus Feigen.

Nach den Versuchen von Balland können die algerischen Feigen in ihren weniger ansehnlichen Sorten mit Vortheil zur Fabrikation von Alkohol verwendet werden. Der ausgepresste Saft unterliegt bei einer Temperatur von 30° alsbald einer doppelten, der Mannit- und Alkoholgährung. Erstere kann aber zu Gunsten der Letzteren vollständig unterdrückt werden durch Zusatz von etwas Tannin oder noch besser von 5 g. Salzsäure per Liter Saft. Man erhält aus 150 Kilog. Feigen 100 Liter Saft und aus diesem nach vollendeter Gährung durch Destillation und Rectification über 7 Liter Alkohol von 85°. Der Pressrückstand kann zur Viehfütterung benutzt werden. Die allgemeine Einführung dieser Feigenverwerthung dürfte für die Colonie Algerien von grösserer Bedeutung sein. (*Journ. de Pharm. et de Chimie*, 4. Série. Tome XXIII. pag. 100. Févr. 1876.).

Dr. G. V.

Begleiter des Aethylalkohols.

Anknüpfend an die von den Physiologen constatirte Thatsache, dass die höheren Homologen des Aethylalkohols für die menschliche Gesundheit weit bedenklicher scheinen, als der letztere selbst und dass in den gewöhnlichen Branntweinsorten stets Propyl-, Butyl- und Amylalkohol in erheblichen Mengen vorhanden sind, macht J. Pierre darauf aufmerksam, dass zwar der Amyl- und bis zu einem gewissen Grad auch der Butylalkohol durch den Geruch erkannt und die betreffenden Getränke gemieden werden können, dass dagegen die Anwesenheit des Propylalkohols sich in dieser Weise nicht zu erkennen giebt. Es wäre daher Sache der Gesundheitspolizei, eine Untersuchung der zum Consum gelangenden gebrannten Wasser und Branntweinsorten auf diese Verunreinigung durch Propylalkohol nach einer practischen Methode einzuführen. (*Journ. de Pharm. et de Chimie*, 4. Série. Tom. XXIII. p. 36. Janv. 1876.).

Dr. G. V.

Alkohol in Mischungen und besonders neben Methylalkohol nachzuweisen.

Riche und Bardy begründen ihr Verfahren auf die Thatsache, dass die Aldehyde die rothe Farbe des Fuchsin in Violett überführen.

Das Aldehyd der Essigsäure bildet sich unter mannigfachen, dahingegen das der Ameisensäure nur unter gewissen Bedingungen aus den betreffenden Alkoholen. Wird Aethylalkohol mit KMnO^4 und H^2SO^4 destillirt, so wird derselbe oxydirt und es entsteht Aldehyd, welches Fuchsin in Violett färbt; dahingegen das Destillat von Methylalkohol verhält sich indifferent. Da nun der Weingeist nicht immer mit reinem Methylalkohol, sondern mit verschiedenen Methylenen gemischt sein kann, welche Aldehyde und andere Producte enthalten, welche, indem sie das Fuchsin violett färben in Aldehyde übergehen müssen, so müssen diese durch einfache Destillation mit SO^3 vorher zerstört werden. Zu gleicher Zeit werden durch die Destillation andere Stoffe, welche dem Alkohol betrügerischer Weise zugesetzt wurden, zurückgehalten.

Das Verfahren ist folgendes. Einige C.C. der zu unters. Flüssigkeit werden mit SO^3 destillirt und dem Destillate einige C.C. übermangans. Kali und einige Tropfen SO^3 zugesetzt. Trübt sich die Flüssigkeit nach 1—2 Minuten, so wird dieselbe durch unterschweflgs. Natron entfärbt. Eine sehr verdünnte Fuchsinlösung tropfenweise hinzugefügt, geht sofort in violett über und zwar ist die Färbung um so intensiver als mehr Alkohol vorhanden war. Man soll $\frac{1}{1000}$ Alkohol damit nachweisen können. (*Répertoire de Pharmacie. Avril 1876. No. 8. p. 231.*) Bl.

Erkennung der Butterverfälschung.

Bell empfiehlt als sicheres und bequemes Mittel, um ächte Butter von den jetzt im Handel so vielfach vorkommenden Artefacten zu unterscheiden, die Bestimmung des specifischen Gewichts bei 100^0 mit Hilfe eines Hundertgrammenglases, nachdem natürlich zuerst Salz und Wasser durch Auswaschen etc. entfernt worden sind. Das reine Butterfett besitzt nemlich ein nie unter 0,910 sinkendes specifisches Gewicht, während dasselbe bei den gewöhnlich unterschobenen Fetten thierischen Ursprungs zwischen 0,902 und 0,904 schwankt. (*The Chemist and Druggist. No. 8. August 1876. p. 294.*) Dr. G. V.

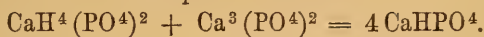
Einwirkung der Schwefelsäure auf phosphorsauren Kalk.

Nach von H. P. Armsby angestellten Versuchen verläuft die Reaction zwischen gleichen Molecülen phosphorsaurem Kalk und Schwefelsäure in zwei Phasen.

I. Zuerst wirkt die Schwefelsäure auf die Hälfte des phosphorsauren Kalks ein unter Bildung von löslichem Phosphat $\text{CaH}^4(\text{PO}^4)^2$, nach der Gleichung:



II. Dann wirkt das Phosphat $\text{CaH}^4(\text{PO}^4)^2$ auf die andere Hälfte des Calciumphosphats in der Weise ein, dass das unlösliche einfachsaure Phosphat entsteht:



(*Journ. f. pract. Chem. Bd. 13. S. 334.*)

C. J.

Phosphorsäure in Dünger

zu bestimmen, machte Chester vergleichende Versuche nach der Molybdän- und nach der Citronensäure-Methode von Warington. Die Resultate waren fast übereinstimmend und sein Verfahren, wie folgt:

Die salzsaure Lösung der Knochenkohle wird durch Ammoniak, aber nicht vollständig, neutralisirt und der Kalk durch oxals. Ammoniak heiss gefällt. Nach einigen Stunden Ruhe wird die Flüssigkeit durch Decantiren vom Niederschlag getrennt und letzterer mit heissem Wasser einmal ausgewaschen. In so wenig wie möglich HCl wieder gelöst, wurde diese Lösung vorsichtig durch Zusatz von Ammoniak bis fast zur Neutralisation gefällt, und der Niederschlag abgewaschen. Der so erhaltene Niederschlag enthält keine Phosphorsäure und das Filtrat keinen Kalk mehr. Durch überschüss. Citronensäure werden alsdann im letzteren anwesende Thonerde und Eisen in Lösung erhalten, wenn Ammoniak bis zur alkal. Reaction zugesetzt wird. Magnesialösung fällt hieraus alle Phosphorsäure als phosphors. Magnesia-Ammoniak, welche als pyrophosphors. Magnesia bestimmt wird. (*The american Chemist. February 1876. No. 68. p. 281.*)

Bl.

Zur Fabrikation der Superphosphate der Landwirthschaft.

Der rückwärtsschreitende Prozess der Superphosphate, wenn die Phosphate auf gewöhnliche Weise aufgeschlossen werden, hängt nach Millot, wenn die zur vollständigen Zersetzung nöthige Schwefelsäure angewandt wurde, nur allein von anwesenden Sesquioxiden und besonders der Eisenoxyde ab. (No. 6. *Répertoire de Pharmacie*. Mai 1876. p. 166.). Bl.

Constitution der Phosphate.

Berthelot und Longuinine haben zur Ergründung der Constitution der Phosphate eine Arbeit unternommen, welche sich auf die Bildung eines unlöslichen Phosphates, des phosphorsauren Baryts, auf eine alkalimetrische Studie der Phosphorsäure und endlich auf die Verdrängung, resp. Theilung einer alkalischen Basis zwischen Phosphorsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure erstreckte.

Sie fanden, dass Phosphorsäure nicht als eine im Sinne der Citronensäure dreibasische Säure betrachtet werden dürfe, da sich das dritte Aequivalent einer löslichen Basis schon durch die geringsten chemischen Wirkungen, ja selbst schon durch starke Verdünnung davon trennt, so besonders das Ammoniak.

Aber auch als zweibasische, der Schwefelsäure, Oxalsäure und Weinsäure analoge Säure dürfe die Phosphorsäure nicht betrachtet werden. Wie die alkalimetrischen Versuche zeigten, so ist auch das zweite Aequivalent der Basis durch die Phosphorsäure nicht neutralisirt, denn es kann sowohl durch Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, als auch theilweise schon durch Essigsäure davon getrennt werden. Dazu kommt, dass auch basische Verbindungen, Salze der Phosphorsäure mit mehr als drei Aequivalenten Basis sich bilden können.

Wenn man die Phosphorsäure nach denjenigen Charakteren, welche für die Function einer Säure in der organischen Chemie als maassgebend erachtet werden, definiren soll, so muss sie als einbasische Säure mit gemischter Function aufgefasst werden, ähnlich der Ueberjodsäure, welche, obschon einbasisch, doch noch 1 bis 4 additionelle Aequivalente Basis zu binden vermag. (*Journ. de Pharm. et de Chimie*. 4. Série. Tom. XXIII. pag. 81. Févr. 1876.). Dr. G. V.

Ueber Eierconserven

berichtet H. Vohl. Bereits seit einigen Jahren kommen Eierconserven im Handel vor, welche einen Zusatz von Chlornatrium oder Rohrzucker enthalten und sowohl zu culinari-schen, wie auch zu technischen Zwecken Verwendung finden.

In jüngster Zeit kommen Eierconserven aus der Fabrik von B. v. Effner in Passau im Handel vor, welche keinen fremden Zusatz haben und nur durch einfaches Eindampfen im Vacuum und nachheriges Pulverisiren dargestellt sind, und zwar in 3 Fabrikaten: Conserve des ganzen Eies, des Eidotters und des Eiweisses. Die beiden ersten Fabrikate sind ein hellgelbes Pulver, welches mit kaltem H^2O zusammengebracht alle Eigenschaften des frischen Eies resp. Eidotters besitzt. Das Eiweiss ist ein glasartiges, sandiges Pulver, löst sich fast völlig in lauwarmem Wasser und zeigt dann alle Eigenschaften des frischen Eiweisses. Die chemische Analyse ergab die vollständige Abwesenheit aller fremden Zumischungen.

100 Gewichtstheile enthielten:

	Conserve des		
	ganzen Eies.	Eidotters.	Eiweisses.
Wasser bei 100° C. flüchtig	6,2900	4,7500	7,0000
Asche (Salze)	3,6338	2,6100	5,1545
Organische, verbrennliche Substanz und Verlust	90,0770	92,6400	87,8455
	100,0000	100,0000	100,0000.

Ferner enthielten 100 Gewichtstheile, bei 100° C. getrocknet:

	Conserve des	
	ganzen Eies.	Eidotters.
In Alkohol lösliche Bestandtheile	44,0744	50,1422
In Petroleumäther lösl. Bestandtheile	6,7400	7,1175
Albumin und Vitellin	45,3156	40,0008
	96,1300	97,2605.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 22. 1876.) C. J.

Einfluss comprimirter Luft auf Gährungsvorgänge.

Paul Bert hat die Wirkungen zu beobachten versucht, welche comprimirte Luft auf die verschiedenen Arten der Gährungsvorgänge zu äussern im Stande ist. Es hat sich

dabei ein entschiedener Unterschied gezeigt zwischen den sogenannten ächten mit den Lebensfunctionen mikroskopischer Wesen zusammenhängenden Gährungen, wie Zuckergährung und Fäulniss, und zwischen jenen Umsetzungen, welche man als Pseudo- oder diastatische Gährungen zu bezeichnen pflegt, wohin wir die Wirkungsweise von Speichel, Pankreassaft, vegetabilischer Diastase, Myrosin und Emulsin zu rechnen pflegen. Die Wirkung dieser Pseudofermente nun wird durch comprimirte Luft oder comprimirt Sauerstoff nicht in merklicher Weise alterirt, während jene ächten Gährungsvorgänge dadurch verlangsamt und bei höherem Druck gänzlich sistirt werden, ohne beim Aufhören des gesteigerten Druckes wieder zu erscheinen, da eben während jener höheren Pression die organisirten Fermente getödtet wurden. So können wir Fleisch Wochen hindurch conserviren, wenn es vorübergehend unter hoher Lufttension gestanden hat. (*Annales de Chimie et de Physique. 5. Série. Tom. VII. pag. 145.*)
Dr. G. V.

B a c t e r i e n .

Versuche von Schnetzler beschäftigten sich mit zweien der 6 Gattungen, welche Cohn bei den Bakterien unterschieden hat, nemlich mit Micrococcus und Bacterium. Der Beobachter fand dieselben im Schwefelwasser von Bex, in einigen Trinkwasserquellen von Lausanne, welches in Typhusquartieren benutzt worden war, in der Milch einer Kuh, von der mehrere an Typhus erkrankte Kinder einer Familie getrunken hatten, in dem aus der Tiefe geholten Schlamm des Genfer See's, im Blut der an einer Epizootie zu Grunde gegangenen Fische jenes Gewässers, im Secret der Nasenschleimhaut während eines Schnupfens, im Schweiss und im Harn, dessen Reichthum an Bakterien der Zeitdauer entspricht, während welcher man ihn stehen liess.

Den verschiedensten antiseptischen Substanzen setzen die Bakterien einen bemerkenswerthen Widerstand entgegen. Weder die für Infusorien tödtliche Boraxlösung, noch ein Zusatz von 2 % Phenol oder von Salicylsäure, ja selbst von Jodtinctur oder viel Alkohol vermag die Bakterien zu tödten, wenn auch deren Bewegungen dadurch verlangsamt und sistirt, sowie ihre Vermehrung aufgehoben wird.

Werden einem Frosch subcutane Injectionen von Harn gemacht, welcher Bakterien enthält, so geht das Thier um so

schneller zu Grunde, je reicher der injicirte Harn an Bakterien gewesen, je länger er gestanden hatte, und in dem Blute des verendeten Frosches finden sich die Bakterien in ungeheuren Massen und zwar genau dieselben Formen, welche der eingebrachte Harn enthalten hatte. (*Annales de Chimie et de Physique. 5. Série. Tome VII. pag. 281.*)

Dr. G. V.

Rolle der Bakterien bei der Fäulniss.

In einem Wasser, welches frisch weder Ammoniak, noch Nitrite, sondern nur Nitrate enthielt, fand Meusel, nachdem es einige Zeit gestanden hatte, deutliche Mengen von Nitriten und zog daraus den Schluss, dass die seitherige Annahme des Entstehens solcher Nitrite aus dem Ammoniak unrichtig sein dürfte. Die Ergebnisse seiner diesfallsigen, mit Umsicht angestellten näheren Versuche fasst er in wenigen Sätzen zusammen. Hiernach ist die Gegenwart von Nitriten in gewöhnlichem Wasser der Anwesenheit von Bakterien bei gleichzeitigem Vorhandensein von Nitraten neben gewissen organischen Körpern, wie Zucker, Amyloide, Cellulose zuzuschreiben.

Die Bakterien wirken durch Uebertragung von Sauerstoff, selbst von solchem, welcher in chemischer Bindung sich befindet; wahrscheinlich beruht auf diesem Sauerstoffraub auch die Gefahr dieser Thierchen für die Gesundheit des Menschen.

Die Nitrate sind nicht allein wegen ihres Stickstoffgehaltes nützliche Düngmittel, sondern auch durch ihren Gehalt an Sauerstoff, mit dessen Hülfe die Bakterien die Cellulose zerstören.

Hierin liegt ohne Zweifel die Andeutung eines neuen Gesichtspunktes, von dem aus das Studium der Fäulniss der Vegetabilien anzufassen ist. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXII. p. 430.*)

Dr. G. V.

Versuche mit antiseptischen Mitteln

hat Bidwell angestellt.

Am 15. November 1875 brachte er in eine Anzahl weitmündiger Flaschen von 2,3385 Hektog. Capacität je 1,1692 Hektog. Wasser und 7,308 g. rohes, mageres Rindfleisch.

Eine Flasche blieb ohne weitem Zusatz, 16 erhielten Zusätze von je 6,090; 12,18; 18,27; 24,36 Centig. Carbolsäure, Salicylsäure, Chloralhydrat und Benzoësäure. Da neuerdings behauptet wird, dass alkalische salicylsaure Salze keine antiseptische Wirkung haben, und da die Thatsache sehr bekannt ist, dass Fäulniss gewöhnlich von alkalischer Reaction begleitet ist, so erhielten 4 Flaschen den gleichen Zusatz von Salicylsäure wie die andern, dazu noch 18,27 Decig. verdünnte Salzsäure. Zur Vergleichung erhielt die 22. Flasche nur diese Menge Salzsäure. Alle Flaschen wurden gegen Staub leicht verschlossen und bei gewöhnlicher Temperatur bei Seite gestellt.

Am 3. Januar 1876 wurden die Flaschen wieder untersucht. Mehr oder weniger faulig, mit unangenehmem Ammoniakgeruch, wie bei altem Urin, waren: Carbolsäure 6,090; 12,18; 18,27 Centig., ebenso Salicylsäure, Benzoësäure 6,090 Centig. und alle, die Chloralhydrat enthielten. Die drei Flaschen, welche die genannte Menge Salicylsäure hatten, waren mit dickem Schimmel bedeckt, was bei den andern nicht der Fall war und die Angabe bestätigt, dass kleine Mengen Salicylsäure die Schimmelbildung nicht verhindern, sondern sogar zu begünstigen scheinen. Die Flasche ohne allen Zusatz war natürlich verdorben, aber nicht schimmelig. Frei von Geruch und anscheinend unverändert waren: alle mit Salicylsäure und Salzsäure zusammen, Benzoësäure 12,18; 18,27; 24,36 Centig., Carbolsäure 24,36 Centig., welche noch schwach ihren Geruch nach Theer bewahrt hatte. Das Wasser war in diesem klar, das Fleisch weisslich und durchweicht. Die nur Salzsäurezusatz enthaltende Flasche hatte klares, geruchloses Wasser, in welchem eine weisse, durchscheinende Substanz wie geronnenes Eiweiss schwamm.

Aus diesen Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Von den vier erwähnten Antisepticis ist Benzoësäure auch in kleinster Menge wirksam, dann folgen Carbolsäure und Salicylsäure mit fast gleicher Wirksamkeit, während Chloralhydrat in 1:500 geringe oder keine dauernde Wirkung hat.

2) Eine Combination von Salicylsäure und Salzsäure ist wirksamer als irgend eines der genannten vier Mittel. Wie viel davon jedem derselben und wie viel der Combination zukommt, welche Menge von Salzsäure schon genügt, das müssen weitere Versuche feststellen. Bei den vorliegenden

Versuchen war die Salzsäure nicht als Antisepticum eingeführt, sondern nur zur Unterstützung der Salicylsäure, um deren Neutralisation durch Fäulnisproducte zu verhindern. Die Wirkung der Salzsäure war ganz unerwartet und verdient weitere Forschungen. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 108 seq.*)
R.

Schwefelkohlenstoff als Conservirungs- und Desinfectionsmittel.

Bei Versuchen, die Ph. Zöller über das Verhalten des Bodens gegen xanthogensaures Kali anstellte, beobachtete er, dass, wenn auch dem Boden nur kleine Mengen Xanthogenat beigemischt waren und sich desshalb nur wenig CS² entwickelte, in den Gefässen, welche die befeuchtete Mischung enthielten, niemals Pilzbildung auftrat. Hierdurch wurde Zöller veranlasst, CS² bezüglich seiner conservirenden und desinficirenden Wirkung zu prüfen. Bei den Versuchen kam CS² nur als Dampf (bei gewöhnlicher Temperatur entstanden) zur Wirkung.

I. Versuche mit Ochsenfleisch und Kalbfleisch. Versuchsdauer 32 Tage. Das Fleisch befand sich unter einer Glasglocke auf einem Gestell von Glasstäben über einem kleinen Gefässe mit Schwefelkohlenstoff. Die Temperatur schwankte zwischen 15—24°, und hielt sich das Fleisch ohne jede Fäulniserscheinung. Ebenso verhielten sich geschlachtete und ausgeweidete Tauben und Hühner.

II. Versuche mit heissem Roggen- und Weizenbrode. Eben aus dem Ofen gekommenes Brod hielt sich in feuchter, schwefelkohlenstoffhaltiger Luft ohne die geringste Spur Schimmel anzusetzen. Versuchsdauer 14 Tage.

III. Versuch mit überreifen Zwetschen. Derselbe dauerte bei Zimmertemperatur (nicht unter 12°) 192 Tage. Die Zwetschen hielten sich völlig frei von Fäulnis und Schimmel; ihr Fleisch war ebenso elastisch wie bei Beginn des Versuches. Während der Dauer desselben war das Glas 8 bis 10 Mal geöffnet worden, ohne hierdurch die Haltbarkeit der Zwetschen zu schädigen.

IV. Versuche mit Hefe. Zwei Portionen Zuckerlösung mit Presshefe gestellt zeigten nach kurzer Zeit heftige Gährung. Eine Portion kam nun unter die mit Wasser abge-

spernte Glasglocke neben CS^2 und schon nach 12 Stunden war Gährung kaum mehr zu beobachten.

V. Versuche mit Harn. Zwei Portionen wurden unter zwei mit Wasser abgespernte Glasglocken gebracht, die eine mit, die andere ohne CS^2 . Versuchsdauer bei $15 - 24^\circ$ 18 Tage. Schon nach 5 Tagen hatte sich in dem Harn, welcher sich nicht in schwefelkohlenstoffhaltiger Luft befand, die bekannte weissliche Decke des faulenden Harns gebildet und am Ende des Versuches war er völlig übelriechend geworden und reagirte stark alkalisch. Dagegen zeigte der Harn in der Schwefelkohlenstoffatmosphäre zwar Trübung aber keine Zersetzung; er reagirte wie frischer Harn und übte keine alkalische Reaction auf Curcumapapier und rothes Lackmuspapier. Die weitere Untersuchung behält sich Verfasser vor. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 707.*) C. J.

Schwefelkohlenstoff als Conservierungsmittel.

H. Schiff fügt den dies bezüglichlichen Erfahrungen Zöller's noch einige hinzu. Eine circa 40 Ctm. lange Eidechse wurde im Jahre 1869 unverletzt mit etwas CS^2 in ein Glasgefäss gebracht. Nach etwa einem Jahre war die grüne Hautfarbe des Thieres schmutzig graugrün, es hatte sich etwas Flüssigkeit am Boden des Gefässes gesammelt, aber so erhielt sich die Eidechse unverändert bis jetzt, also nach vollen 7 Jahren. Bei einem etwa 200 g. schweren Stück mageres Ochsenfleisch hatte sich nach mehreren Monaten eine wässrige Flüssigkeit am Boden des Gefässes angesammelt, aber es war durchaus kein Fäulnissgeruch bemerkbar; es gab beim Abkochen eine normale Fleischflüssigkeit und das Fleisch selbst wurde von einem Hunde anstandslos verzehrt. Ein Fink, welcher mit etwas CS^2 unverletzt in ein Pulverglas gebracht war, war nach $2\frac{1}{2}$ Jahren noch vor jeder Spur von Zersetzung bewahrt geblieben. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 828.*) C. J.

Schwefelkohlenstoff als Conservierungsmittel.

Im Anschluss an frühere Mittheilungen berichtet Phil. Zöller weiter über obigen Gegenstand. Er stellte neue Versuche nach der Richtung an: 1) Das Minimum an CS^2

festzustellen, welches als Dampf der Luft beigemischt noch conservirend wirke, und 2) ob sich die durch CS^2 conservirten Nahrungsmittel zum Genusse für den Menschen eignen. Diese Versuche lieferten nur den Beweis, dass Fleisch jeglicher Art, auch in Form von unzerlegten Thieren, in Quantitäten bis zu 20 Kilo, in einem dem Inhalte des Zinkkastens entsprechenden Luftraum, in welchem 5 g. CS^2 verdampft sind, sich beliebig lange conserviren lässt. Das Fleisch hing bei den Versuchen entweder frei in der schwefelkohlenstoffhaltigen Atmosphäre oder lag in Tücher gehüllt, die zuvor 48 Stunden in einer eben solchen Atmosphäre sich befanden, auf den durchlöcherten Einsätzen der Kästen. Bei einer Temperatur, welche niemals unter $24,5^{\circ}$ herabging, aber häufig $30 - 33^{\circ}$ betrug, war das Fleisch nach 14 Tagen bis 3 Wochen vollkommen wohl erhalten. Nimmt man auf den Liter Luftraum 5 Tropfen CS^2 , so halten sich darin die am leichtesten zersetzbaren Früchte und Gemüse. Erdbeeren z. B., die ohne Schwefelkohlenstoff schon nach 2—3 Tagen schwarz wurden, schimmelten und faulten, waren nach einem Monat noch völlig frei von Schimmel, ihre Farbe war nur um einen Ton blässer geworden, und auf dem Boden des Gefässes befand sich etwas ausgetretener Saft; in der Elasticität ihres Fleisches verhielten sie sich ganz wie frische Erdbeeren. Kirschen, Aprikosen, Pfirsiche u. s. w. conserviren sich sehr gut. Die so conservirten Früchte und Gemüse eignen sich, nachdem sie ausgelüftet sind, ohne Weiteres zum Genusse und sind im Geschmack und im sonstigen Verhalten dem frischen Gemüse u. s. w. völlig gleich.

Während beim Oeffnen der Gefässe, in welchen Früchte u. s. w. conservirt wurden, öfters kein Geruch nach CS^2 mehr wahrzunehmen war, zeigte alles conservirte Fleisch, so sehr es sich auch bis auf die äussere etwas blässere Farbe wie gutes frisches Fleisch verhielt, doch einen unangenehmen Geruch, wie ihn CS^2 annimmt, wenn er in einem verschlossenen Glase verdampft dem Lichte ausgesetzt ist. Dieser Geruch wird schwächer, wenn das Fleisch an der Luft steht, und verliert sich ganz beim Kochen oder Braten; während des Bratens tritt Schwefelkohlenstoffgeruch auf. Ausserdem ist am conservirten Fleisch noch ein Geruch nach flüchtigen Fettsäuren wahrzunehmen, welchen es beim Braten nicht vollständig verliert und wodurch es den Geschmack des Wildpretes erhält. Bezüglich der Wirkungsweise des Schwefelkohlenstoffs als Conservierungsmittel ist die Untersuchung noch nicht abgeschlossen. Als Ergebniss der seitherigen

Versuche führt Verfasser an, dass CS^2 die Eiweisskörper coagulirt und den Wassergehalt der conservirten Substanzen vermindert. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 1080.*) C. J.

Cassia occidentalis oder Negerkaffee.

Die Saamen dieser in Indien, Cochinchina, Westindien und in den französischen Colonien von Afrika häufig vorkommenden Pflanze werden geröstet, als Surrogat des Kaffee's gebraucht, dem sie sich in Geruch und Geschmack sehr nähern sollen. Sie enthalten Fett, Zucker, Tannin, Chrysophansäure und einen „Achrosin“ benannten braunen, mit Alkohol ausziehbaren Körper, welcher Stickstoff und Schwefel enthält. — Die ganze Pflanze wirkt abführend. Ein weiniger Auszug der Saamen soll antifebril sein. Durch das Rösten derselben scheint das abführende Princip zerstört zu werden. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 307. May 1876. p. 909.*) Wp.

C. Bücherschau.

Vielseitige Anwendung einer scharfen chemischen Reactionsmethode. Eine Gratulationsschrift zu Ehren des fünfzigjährigen Jubiläums des Herrn Herrmann Trommsdorff, Apothekers und Fabrikanten zu Erfurt, von Ernst Biltz, Apotheker. Erfurt 1876. A. Stenger.

Dieses einem um die Pharmacie hochverdienten Namen gewidmete Schriftchen behandelt eine Anzahl Anwendungen der bekanntlich ausserordentlich scharfe Reactionen gebenden Ring- oder Schichtmethode, zur Auffindung verschiedener Körper, z. B. der Salpetersäure mittelst Schwefelsäure und Eisenoxydul, der Jodsauerstoffsäuren durch Schwefelwasserstoffwasser und Stärkelösung. Wenn auch in dem, was Verfasser über sogenannte pharmaceutische Reinheit sagt, sicherlich sehr viel Wahres ist, so kann ich ihm doch nicht darin beistimmen, dass er bemerkt, die Ausführung jeder chemischen Reaction solle von der Pharmakopöe präcisirt werden. Wenn die Pharmakop. German. verlangt, Acid. nitr. pur. solle nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser und Stärkelösung letztere nicht bläuen, also durchaus frei sein von Jod, so versteht es sich doch von selbst, dass man, da dieses nur in Spuren vorhanden sein wird, auch nur höchst geringe Mengen von Schwefelwasserstoffwasser anwendet;

woran die Reaction hier scheitern kann, wird und muss jeder Apotheker wissen.

Zum Studium der einzelnen Reactionen sei auf das empfehlenswerthe Schriftchen selbst verwiesen.

Dresden.

Dr. E. Geissler.

Tabellarische Zusammenstellung der Arznei-Stoffe nach ihrer von der deutschen Pharmakopöe vorgeschriebenen Aufbewahrung. Eichstätt. Verlag der Krüllschen Buchhandlung.

Den Inhalt des Heftchens besagt der Titel deutlich genug. Die Zusammenstellung ist sehr übersichtlich geordnet. In einem Anhang finden sich noch alphabetisch geordnet diejenigen oft vorkommenden, aber in die Pharmakopöe nicht aufgenommenen Stoffe, welche im Giftschrank oder abgesondert aufzubewahren sind.

Dresden.

Dr. E. Geissler.

Die Fabrikation der künstlichen Mineralwässer und anderer moussirender Getränke von Dr. B. Hirsch, Apotheker in Frankfurt a/M. Mit 81 in den Text gedruckten Holzschnitten. — Braunschweig, C. A. Schwetschke und Sohn. 1876.

Als Separatabdruck aus Muspratt's technischer Chemie hat der Verf. den von ihm bearbeiteten Artikel „künstliche Mineralwässer“ in zweiter und vermehrter Auflage herausgegeben. Der Verf. ist den Apothekern auf dem speciell pharmaceutischen Felde als ein gewissenhafter und äusserst exacter Arbeiter schon lange bekannt, auch beim vorliegenden Werke wird man der Genauigkeit und Zuverlässigkeit, mit der die Berechnungen ausgeführt und die Gehalts-Tabellen revidirt worden sind, Anerkennung und Bewunderung nicht versagen können.

Das Werk hat leider weder ein Inhaltsverzeichniss noch ein Register, was darin seinen Grund haben mag, dass es wie schon erwähnt ein Separatabdruck aus Muspratt's Chemie ist, aber dennoch den Verleger nicht von der kleinen Extraausgabe für ein besonderes Register hätte abhalten sollen. Der reiche Inhalt des Buches giebt zuerst: Geschichtliches; eine darin gemachte Bemerkung, dass bei der Füllung der natürlichen Mineralwässer auch „heute noch nur ausnahmsweise und unzureichend angewendete Vorsichtsmassregeln beobachtet und dass in weit überwiegender Menge nur thönerne Kruken zur Füllung verwendet würden,“ ist nicht zutreffend, da im Gegentheil die Füllung schon seit Jahren (zum Mindesten bei allen bedeutenderen Quellen) mit allen erdenklichen durch Fachmänner (Fresenius) angegebenen Cautelen geschieht und es thönerne Kruken überhaupt bald gar nicht mehr geben wird. Bei Berücksichtigung dieses Umstandes wird der Verf. auch das auf Seite 12 Gesagte nicht aufricht erhalten wollen.

Zur Darstellung übergehend, bespricht der Verfasser

I. Die Mineralwasser-Apparate und theilt diese ein in a. Selbstentwickler, b. Pumpenapparate und c. in aus diesen beiden combinirte Constructionen; alle Theile der Apparate finden sich genau beschrieben, von dem Entwicklungsgefäss an bis zu den Waschflaschen, dem Gaso-

meter, der Pumpe, dem Mischungsgefäss und den Röhrenleitungen und Gashähnen, und immer wird auf Vorsichtsmassregeln beim Gebrauch derselben hingewiesen, sowohl in Bezug auf die Apparate selbst als auch auf die damit Arbeitenden. Ausgezeichnet ist das

II. Capitel behandelt: die Mineralwasser-Ingredienzien; es werden Wasser, Kohlensäure und die verschiedenen Chemicalien besprochen, ihre Herstellung, Reinigung und Prüfung. Zu den sogen. Luxus- und Erfrischungswässern gestattet Verf. die Verwendung eines natürlichen guten Trinkwassers, während er für medicinische Wässer ein destillirtes Wasser vorschreibt und an dieses die höchsten Anforderungen stellt. Die Kohlensäure soll ganz frei von atmosphärischer Luft sein und wird deren Bereitung und Eigenschaften genau erläutert. Ein grosser Abschnitt ist den Chemicalien gewidmet und kann daraus nicht nur der Mineralwasserfabrikant, sondern auch jeder Apotheker für sein Laboratorium reiche Belehrung schöpfen; die Bereitungsweisen sind gut gewählt, die Prüfungsmethoden exact und die Gehaltstabellen und Berechnung der Ausbeuten sind sehr genau gearbeitet und übersichtlich dargestellt.

Das III. Capitel handelt von Mineralwasserfabrikation und es findet dabei Besprechung 1) die Beschickung des Mischungsgefässes, 2) die Imprägnition mit Kohlensäure, 3) die Druckhöhe, 4) die Flaschen und Korke, 5) das Abfüllen des Wassers auf Flaschen, 6) 7) und 8) das Verdrahten, Verlacken, Etiquettiren u. s. w. Die Widerstandsfähigkeit der Flaschen wird ausführlich erörtert und überall sind practische Winke eingeflochten zur Sicherheit des Arbeiters und zur Fertigstellung eines tadellosen Fabrikates.

Die Umrechnung der Analysen ist Gegenstand des IV. Capitels; die grosse Zuverlässigkeit und Gewissenhaftigkeit, die oben schon dem geehrten Verf. nachgerühmt wurde, wird der Leser auf jeder Seite dieses Abschnittes des Buches bestätigt finden. Bei jeder Mineralquelle (es sind auf Seite 178 bis 348 alle bekannten Quellen aufgeführt) ist die genaue Analyse mit Angabe des betreff. Analytikers gegeben, alsdann ist berechnet, wie viel Theile von den einzelnen Ingredienzien zur Anfertigung von 100,000 Theilen und wie viel g. zur Anfertigung von 100 Kilog. des gewünschten Wassers genommen werden müssen.

Das V. Capitel führt künstliche zu Heilzwecken bestimmte Mineralwässer, welche nicht in der Natur vorkommen, auf und giebt zu deren Bereitung die nöthigen Belehrungen und Recepte; das VI. Capitel handelt von der Prüfung der künstlichen Mineralwässer und das VII. vom nervus rerum der Mineralwasserfabrikation, nemlich von der Leistungsfähigkeit der Apparate und dem Selbstkostenpreise des Fabrikates. Das VIII. Capitel endlich bespricht die Bereitung der moussirenden Erfrischungs- und Luxusgetränke, und zwar a) der rein wässrigen, b) der moussirenden Limonaden, c) der moussirenden Weine, und zu allen werden die besten und ausprobirten Vorschriften gegeben. Der letzte Holzschnitt im Buche zeigt eine Trinkhalle mit schönem Ausschanktisch — kurz, über Alles und Jedes findet der Leser Auskunft, Belehrung und keine Frage an das Buch wird ihm unbeantwortet bleiben.

Druckfehler finden sich, wie es der Verfasser in der Vorrede verspricht, in den Tabellen keine und im Texte nur unwesentliche, so muss es z. B. Seite 79 beide Male NH^4Cl und nicht NHCl heissen. Dagegen wolle der geehrte Verf. die Bemerkung gestatten, dass sein Buch sicher nichts an Brauchbarkeit verloren haben würde, wenn er auch in der vorliegenden zweiten Auflage die „neueren chemischen Theorien“ ganz bei-

seite gelassen hätte. Verf. sagt selbst, dass ein Aufgeben des alten Systems für dieses der Praxis gewidmete Buch nicht angänglich und dass die Bezeichnungsart der modernen Formeln eine ziemlich mannigfaltige sei, er giebt aber trotzdem nirgends im Buche eine Erklärung für die mitbenutzten neuen Symbole und Formeln. Die auf Seite 174 befindliche, sehr fleissig und übersichtlich gearbeitete vergleichende Tabelle über Namen, Symbole und Formeln (neue und alte) hätte vollkommen genügt, wenn es aber beispielsweise kurzweg im Texte heisst: Ferr. sulfur. cristallisatum, $\text{FeO} \cdot \text{SO}^3 \cdot 7 \text{HO} = 139$; $\text{FeSO}^4 \cdot 7 \text{H}^2 \text{O} = 276$., so ist ein Nutzen für den Gebrauch des Buches nicht ersichtlich. — Die Nomenclatur im Werke ist für die Chemicalien die übliche ältere, jedoch dürfte Acidum hydrosulfuricum - Schwefelwasserstoff — gegenüber der Aqua hydrosulfurata - Schwefelwasserstoffwasser — wohl kaum das Richtige sein.

Druck und Ausstattung des Buches sind sehr gut; zu wünschen möchte sein, dass als Zeichen für Liter nicht ein so winzig kleines l gewählt worden wäre, auch ist es für die Deutlichkeit besser, als Symbol für Jodum ein J statt des einer Eins ähnlichen I zu benutzen.

Das Buch kann allen denen, die sich mit Mineralwasser-Fabrikation beschäftigen als treuer Rathgeber und zuverlässiger Führer bestens empfohlen werden.

Dresden 1877.

G. Hofmann.

Grundriss der unorganischen Chemie. Als Lehrbuch für den chemischen Unterricht an Gymnasien, Realschulen und verwandten Lehranstalten bearbeitet von Dr. August Husemann, Professor. Zweite der neueren theoretischen Ansicht gemäss vollständig umgearbeitete Auflage. Berlin 1877. Julius Springer.

Der Ansicht folgend, dass für den Anfänger Nichts gefährlicher sei als ein Hin- und Herschwanen zwischen verschiedenen Theorien, ist in diesem Buche, das hauptsächlich für Anfänger bestimmt ist, nur die neuere Anschauung über die chemische Structur der Körper vertreten und sind auch bei denjenigen Verbindungen, welche nach unsern heutigen Erfahrungen noch Ausnahmen zu bilden scheinen, längere Explicationen vermieden. Dieses Verfahren kann sicherlich für den vorliegenden Fall nur gebilligt werden. Anzuerkennen ist es ferner, dass nicht, wie es oft geschieht, alle chemischen Gesetze in der Einleitung behandelt werden, (die Einleitung hat 20 S.), sondern nach und nach, wie es der Stoff erfordert, bei den einzelnen Körpern. Es wird hierdurch das leichtere Verständniss wesentlich gefördert. Die Eintheilung des Werkchens ist die gewöhnliche, mit Wasserstoff beginnend; bei den Metallen ist sie wesentlich mit auf die Werthigkeit gegründet; diese sind verhältnissmässig kurz abgehandelt, während den Metalloiden ein grösserer Platz eingeräumt ist, entsprechend der grösseren Wichtigkeit, welche dieselben für die theoretische Chemie haben. Dennoch fehlt es auch bei den Metallen nicht an einer Fülle auf das tägliche Leben Bezug nehmender Notizen. Allen Anfängern kann das ausserordentlich klar und verständlich geschriebene Werk auf das Beste empfohlen werden.

Dresden 1877.

Dr. Geissler,

Allgemeine Chemiker-Zeitung. Central-Organ für Chemiker, Techniker, Ingenieure, Maschinenbauer, Fabrikanten chemisch-technischer Apparate. Herausgegeben von Dr. G. Krause. Verlag von Paul Krause in Cöthen.

Wir leben in einer Zeit, wo das Specialisiren immer mehr Boden gewinnt. Ein Fach nach dem andern gründet für seine besondern Interessen ein eigenes Organ, und dies Verfahren erstreckt sich sogar bereits auf eine Anzahl von Handwerken. Der Chemiker besitzt, wie bekannt, schon lange eigene, jede andere Doctrin ausschliessende Zeitschriften, aber noch fehlte ihm ein öfter als diese erscheinendes Blatt, welches mehr den Charakter einer Zeitung trägt und dazu dient, den Leser von Allem, was auf dem betreffenden Gebiete Wissenswerthes auftaucht, schnell in Kenntniss zu setzen. Diese Lücke auszufüllen, ist die vorliegende Zeitung bestimmt. Sie soll aber auch zugleich den Charakter eines Correspondenzblattes chemischer, technischer und Gewerbe-Vereine und ein chemisches Central-Annoncenblatt sein.

Der Herausgeber hat sich damit eine sehr weit greifende Aufgabe gestellt, aber wir sind überzeugt, dass er dieselbe zu lösen nicht nur den ernstesten und redlichsten Willen hat, sondern auch die Befähigung dazu besitzt, wünschen ihm daher zu seinem Unternehmen das beste Gedeihen, und glauben dem Publikum versichern zu können, dass es in seinen Erwartungen nicht getäuscht werden wird.

Aus der uns zugegangenen Probenummer mit Prospect vom 4. December, welche wissenschaftliche und technische Mittheilungen, Vereins-Angelegenheiten, eine Preisaufgabe, Industrielle Notizen, Amtliche Verordnungen, Personalmeldungen, die neueste Literatur, Recensionen, eine Redactions-Correspondenz und eine Inseratenbeilage enthält, heben wir noch hervor, dass die Zeitung in gross Quart und zwar jeden Freitag in der Stärke von 1 Bogen und mehr erscheint und per Jahr 8 Mark kostet.

Wittstein.

Berichtigung.

Band 210 Seite 143, 5. Zeile von oben fehlt hinter „wird“ das Wort: „dafür.“

Zeile 7 von unten muss es heissen: „Flüssigkeitsmenge“ statt: „Flüssigkeitswaage“.

Ausserdem ist es zum bessern Verständniss dieser Zeilen erwünscht, beim Lesen derselben die darauf bezügliche Arbeit des Herrn Dr. Hirsch zur Hand zu haben.

Breslau, d. 25. Febr. 1877.

Werner.

ARCHIV DER PHARMACIE.

7. Band, 4. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Neues über Fermentpilze.*)

Von H. Hoffmann, Prof. in Giessen.

24) C. Neubauer ist der Ansicht, dass die Anwendung der Salicylsäure als pilzwidriges Mittel vielleicht berufen sei, das leidige Schwefeln, womit in der Kellerwirthschaft so viel Unfug getrieben wird, aus der Weintechnik zu verdrängen; dieselbe hat vor der Carbölsäure den Vorzug, dass sie ganz geruchlos ist, unschädlich, und in sehr starker Verdünnung auch fast geschmacklos. Die erzielten Resultate „sind überaus interessant und wichtig.“ Bei Versetzung von Most mit bestimmten kleinen Mengen von Weinhefe zeigte sich, dass mit steigendem Salicylsäure-Gehalt die Menge der in gleicher Zeit sich bildenden Hefe stetig abnimmt; bei einem Zusatz von 36 g. auf 1000 Liter Most blieb alle Gährung aus. Selbstverständlich muss die Säure-Menge mit der Quantität der angewandten Hefe gesteigert werden. — Auch die Entwicklung von *Penicillium glaucum*, welches auf Most ausgesäet worden war, wurde durch schwachen Säure-Zusatz sistirt. Zur Conservirung von Nahrungsmitteln und Getränken verdient dieselbe daher alle Aufmerksamkeit; die lästigen Nachgährungen des Weins können damit abgeschnitten werden. (Journ. f. pract. Chem. XI. S. 1. 1875). Es wäre zu versuchen, ob sie nicht auch zur Fleisch-Conservation ver-

*) S. Arch. III. 1875. p. 301.

wendet werden kann, was namentlich für Australien und Buenos Ayres, sowie zur Erhaltung von Leichen von grosser Wichtigkeit sein würde.

25) H. Kolbe hat diese Versuche bedeutend erweitert. Er fand, dass 0,5 g. Salicylsäure hinreichend sind, um die (durch 5 g. Bierhefe bewirkte, im Gange befindliche) Gährung von 120 g. Zucker in 1 Liter Wasser aufzuheben. Merkwürdig ist, dass die isomere Oxybenzoësäure und andere nahe Verwandte, sowie die Salze, ganz wirkungslos sind; so s. B. neutrales salicylsaures Natron, in dessen Lösung sogar Mycelien auftreten. Auch Salicin ist wirkungslos, während Kresotinsäure sehr stark antiseptisch ist, Benzoësäure nur schwach. Wasser (in Tonnen) scheint durch kleinen Zusatz vor dem Faulen geschützt zu werden.

Die Säure geht meist unzersetzt durch den menschlichen Körper in den Harn über, und man kann sie viele Tage hinter einander ohne Schaden einnehmen. Sie hat sich bei Wunden gegen übele Eiterung sehr wirksam erwiesen, namentlich in der Geburtshülfe, und K. hofft danach, dass sie auch innerlich gegen Contagien sich wirksam erweisen werde, ja vielleicht ein Mittel gegen Syphilis und selbst Cholera, Diphtheritis und Hundswuth biete; sie hat wenig (süsslich-sauren) Geschmack. K. nahm selbst 8 Tage lang je 1 g. in wässriger Lösung ein (1 auf 1000); in fester Form greift sie die Schleimhaut des Mundes und des Magens an; die berührten Stellen färben sich vorübergehend weiss. (Journ. f. pract. Chem. XI. S. 9. 1875.).

Diese Abhandlungen sind auch unter besonderem Titel erschienen: Kolbe und Neubauer, die Salicylsäure in ihren verschiedenen Wirkungen. Leipzig. Barth. 26 S. gr. 8.

25) G. Lechartier und F. Bellamy publicirten neue Versuche über die Selbstgährung. (Compt. rend. LXXIX. Novb. 1874. p. 1006 und Decb. 1875. p. 1127.) Unversehrte Kirschen, Birnen und anderes Obst producirten Alkohol und bedeutende Gasmengen (Kohlensäure) ohne Betheiligung von Hefe. Dabei wurden die Zellen des Gewebes grossen Theils verflüssigt und bildeten bei den Birnen eine syrupartige Flüs-

sigkeit in einem Sack, der äusseren Schale. Endlich hört die Gasbildung auf, und dies scheint der Moment zu sein, wo das Leben der Frucht erloschen ist. (Die Verf. fassen nemlich diese Gährung als eine letzte Lebensthätigkeit der Zellen auf). Merkwürdiger Weise verhalten sich Blätter (z. B. von Kirschen oder Stachelbeeren) ganz ebenso, wie die Früchte, wenn sie hermetisch eingeschlossen werden; ferner Kartoffeln und Runkelrüben. In beiden letzteren Fällen treten allmählich Bacterien auf, womit dann die Gasentwicklung ihr Ende erreicht.

26) J. Duval (ebenda p. 1160) konnte mittelst Alkohol-Hefe unter geeigneten Verhältnissen und in passenden Medien auch andere Gährungen induciren: nemlich Milchsäure, Benzoësäure, Harnstoff, wobei die Hefe selbst ihren Character ändert. Hiernach sei die Specificität der Fermente nur eine relative. Auch die ordinäre Hefe kommt als solche nicht in der Luft vor, sondern ist selbst bereits ein Derivat der in der Luft schwebenden Elementar-Organismen.

27) L. Pasteur knüpft an seine Theorie von der Gährung an: die Fermentpilze schöpfen ihre Kraft (Wärme-Menge) nicht wie andere Wesen aus der Verbrennung, also aus der Aufnahme von Sauerstoff, sondern aus der Spaltung sauerstoffhaltiger Körper. Er wendet sich dann gegen die Ansicht Brefeld's, wonach die Hefe zum Wachsen Sauerstoff bedarf, ohne Sauerstoff dagegen allerdings gährt, wenn auch aus anderen Gründen als den Pasteur'schen, und berührt Traube's Arbeiten, die vielfach auf seine eigenen Ansichten herauskommen und mit jenen B.'s in Widerspruch stehen. P. zeigt nun durch neue Versuche, dass sich Hefe in Zuckerlösung ohne allen Sauerstoff massenhaft vermehren, also auch wachsen kann; auch verläuft die Gährung hier, wenn auch langsam, doch sonst ganz vollkommen. Nur muss die anfangs angesetzte kleine Hefenmenge noch möglichst jung sein; auch darf sie fremdartige Fermente nicht enthalten. — Unter gleichen Verhältnissen, wie die gewöhnliche Hefe, werden auch „alle Schimmel“ zu Hefen oder Fermenten, d. h. also bei mangelhafter oder fehlender Sauerstoff-Zufuhr. — [Die „speci-

fischen“ Fermente sind damit aufgegeben]. Compt. rend. LXXX. 452. Fevr. 1875.

28) Dumas, Wirkung des Borax auf die Gährung. Dieser Körper, welcher auch die Wirkung der Diastase hemmt, macht die Hefe gerinnen; ebenso das Protoplasma in anderen Zellen, so dass z. B. dadurch die Rotation des Zellsaftes von *Elodea canadensis* zum Stehen gebracht wird. D. brachte reife Trauben in Borax-Lösung, welche sich darin Jahre lang anscheinend unverändert erhielten; bei etwas Luftzutritt trat indess in einem ähnlichen Falle Schimmelbildung ein. Auch das Sauerwerden der Milch wird durch Boraxzusatz verhindert; ebenso die Fäulniss des Fleisches, wonach sich Boraxlösung in wohlverschlossenen Flaschen zur Aufbewahrung anatomischer Präparate als wesentlich billiger wie Weingeist empfehlen dürfte. Möglicher Weise gestattet derselbe auch Anwendung bei Wunden. (Compt. rend. LXXX. Fevr. 1875. p. 469.).

29) S. Stein machte Beobachtungen über die zerstörende Einwirkung des Ozons auf niedere Organismen. In einem mit Ozon imprägnirten Wasser entwickeln sich keine niederen Organismen, weder dergleichen Thiere, noch Pflanzen. Sind niedere Organismen schon vorhanden, so werden dieselben zerstört, und zwar ohne merkliche Gasentwicklung zer setzt. Es bilden sich daraus keine Verwesungs-Producte im gewöhnlichen Sinne des Wortes, wohl aber salpetrigsaure- und salpetersaure Verbindungen. Gleiches geschieht, wenn die Verwesung schon begonnen hat, aber um so rascher, als schon Ammoniak vorhanden ist neben kohlen sauren Verbindungen. Alle bleiben im Wasser farblos gelöst. (Sitzung der niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heilkunde in Bonn am 4. Jan. 1875.).

30) P. Bert zeigt, dass durch stark comprimirte Luft die Gährungen völlig sistirt werden, jedoch nur jene, welche (wie bei der Hefe, Bacterien) mit dem Leben von Organismen in Causal-Nexus stehen; dagegen nicht die Pepsin-, Diastase- und analoge Umsetzungen. (Compt. rend. LXXX. p. 1579. 1875.).

31) Märker findet, dass durch Milchsäure-Bildung die Gährung direct gestört wird, und zwar durch Bildung einer unlöslichen Verbindung mit der Diastase. (Stein's polytechn. Centralbl. Oct. 1875. p. 1289.).

32) Sanderson ermittelte, dass erhöhter Luftdruck oder Dampfdruck beim Erhitzen von Käse-Wasser die Entwicklung von Bacterien wesentlich beeinträchtigt, und benutzt diese Thatsache als Gegenbeweis gegen Bastian's Versuche zu Gunsten der generatio spontanea. Kocht man die Flüssigkeit bei über 1 Zoll höherem Quecksilberdruck, als der der Atmosphäre beträgt, bei einer Temperatur von 100,9 bis 101,8° C., so bleibt nachträglich die Flüssigkeit bacterienfrei (12 Versuche). Und zwar genügt hierzu ein Erhitzen durch 15 Minuten. — Indess sei auch ohne gesteigerten Luftdruck ein durch 2 Stunden fortgesetztes Kochen genügend, um Bacterien-Entwicklung auszuschliessen. (Ausland 1874. p. 47.).

33) Bennet giebt eine übersichtliche Zusammenstellung der neueren Untersuchungen über Hefe von Rees u. A. (Some account of modern researches into the nature of yeast, in Quarterly Journ. microsc. Science, 1875. April. XV. p. 142.).

34) Eine ähnliche Uebersicht lieferte F. Papillon. (Nouvelles théories sur les ferments et les fermentations; in Revue des deux mondes. Fevr. 1873. p. 914.).

35) Schnetzler. (Résistance des champignons, de la levure, et des moisissures aux agents chimiques et physiques in Bull. soc. Vaud. s. nat. Lausanne. 1873. Jan. p. 342). Schimmel widersteht zum Theil einer Temperatur von 100°, und zwar im feuchten Zustande. — Zerriebene Hefe gährte viel später, als unzerriebene, nemlich erst nach 2 Tagen statt nach 3 Stunden. Bewahrt man lufttrockene Hefe in Weingeist auf, so überlebt dieselbe zum Theil ohne Schaden diese Behandlung. — Phenol ist schon zu 1 Proc. tödtlich für Gährung und Schimmelbildung; dagegen gedeiht Aspergillus auf Chininlösung. Derselbe Pilz wurde auf fetten Theilen einer Mumie beobachtet.

36) J. Béchamp behandelt die bacterienartigen Formen der Gährungspilze. (*Des microzymas et de leurs fonctions aux différents ages d'un même être.* Paris. 1875. 117 S. 1 Taf.

37) Eidam findet, dass Bacterien schon durch Erwärmen auf 50° C. in Wasser getödtet werden. Doch gilt dies nicht für das Buttersäure-Ferment (*Bacillus*). (Landw. Centralbl. v. Wilda. 1875. H. 4. XXIII. p. 286; und Cohn's Beitr. z. Biolog. III. 221.).

38) J. Ziegler hat gefunden, dass Ameisensäure — nicht aber deren Salze — schon in äusserst geringen Mengen die Hefegährung hemmt. (Jahresber. d. Senckenbr. Ges. Frankf. 1874 — 5. 13. März).

39) Tyndall findet, dass Bacterien schon durch 30 Minuten langes Kochen getödtet werden. (*On life germs, in Nature.* 1876. No. 326 — 328. p. 249. 252.).

40) Cohn ist der Ansicht, dass das Laab nicht vermöge einer durch lebende Organismen bedingten Fermentation wirkt, indem auch ein alkoholischer Auszug desselben zur Käsegerinnung verwendet werden kann. Bei der Gährung und Reifung des Schweizerkäses entwickelt sich Kohlensäure, daher die Blasen in demselben. Hierbei ist aber ein vitales Ferment wirksam, und zwar *Bacillus*, dagegen kein Mycelium. (Cohn's Beitr. z. Biologie. III. 188.).

41) Brefeld findet, dass eine schwache Gährung, ohne Hefe-Bildung, veranlasst werde durch *Mucor stolonifer* und *Mucedo*, dagegen nicht durch *Penicillium glaucum*, *Aspergillus*, *Botrytis vulgaris*; dabei entwickelt sich viel Säure. Auch der Weinkahn (*Mycoderma vini*) veranlasst keine Gährung, ebenso wenig *Oidium lactis* oder Bacterien. Bei einem Gehalt von 14 Proc. Alkohol (Gewicht) hört die Gährung der Hefe auf; die Wachstums-Möglichkeit der Hefe erlischt schon bei 12 Proc. Für *Mucor* liegen diese Grenzen schon bei 4½ und 5½ Proc. für Wachstum und Gährung. — Bei Luftabschluss mit Kohlensäure erzeugt aber auch *Penicillium* Kohlensäure und Alkohol, ebenso *Oidium lactis*, und zwar ohne Wachstum und Vermehrung der Zellen. Indess ist hier die Alkohol-

Bildung schwach: 1,2 Proc., etwa wie bei *Mucor stolonifer*. — Derselbe theilt neue Versuche mit über Selbstgährung bei Beeren, (bis 2 Proc. Alkohol), gekeimtem Weizen und Erbsen, Blättern, Blüthen, frischen Zweigen und Holz. Es sei dies eine Art Absterbungs-Process; zugleich entwickeln sich Säuren, aromatische Stoffe, Fuselöle. (Landw. Jahrbücher von Nathusius. V. 1876. S. 314. mit Abb.).

42. Will. Roberts findet, dass die meisten Infusionen schon durch 10 Minuten langes Kochen steril werden, d. h. nachträglich keine Bakterien mehr erzeugen, wenn das Gefäß gut verschlossen ist. Milch und Ei bedürfen 20—40 Minuten hindurch eine Temperatur von 100° C. Heuinfusion wird schon nach 10 Minuten steril; hat man aber Ammoniak oder Kali zugesetzt, so bedarf es mindestens 1—3 Stunden Kochens. Dauer der Erwärmung und Hitzegrad compensiren sich bis zu einem gewissen Punkte. (Ann. Mag. nat. hist. Juli 1874. p. 86. No. 79.) R. hat übrigens schon früher gezeigt (Proceed. lit. soc. Manchester. 1872. XII. p. 52), dass die Anwesenheit suspendirter fester Körper in der Flüssigkeit die Widerstandsfähigkeit der Bakterien beim Kochen unter gewöhnlichen Verhältnissen wesentlich erhöht. Wenn man dagegen das Glasgefäß nach Einschiebung eines Wattepfropfens in den Hals zuschmilzt und in diesem Zustande durch 20—30 Minuten unter kochendes Wasser versenkt, so bleibt die Flüssigkeit weiterhin steril, selbst wenn man die Spitze abfeilt, und die so entstandene Oeffnung nunmehr nur noch durch Watte verschlossen bleibt. Es entstehen alsdann weder Bakterien noch Monaden.

43) C. Bastian theilt Versuche mit, welche besonders geeignet sind, die begünstigende Einwirkung von Alkalien und die störende von Säure auf das Bakterienleben zu veranschaulichen. In einem kleinen Destillirkolben mit zugeschmolzener Röhre befindet sich Harn. Ferner liegt in dem Halse dieser Retorte ein Glasröhrchen, an dem einen Ende fein ausgezogen, an beiden Enden zugeschmolzen, — darin so viel Kalilauge, als zur Neutralisation des sauren Harnes erforderlich ist. Man versenkt die Retorte durch

5 — 15 Minuten in siedendes Wasser, und findet dann, dass weiterhin der Harn klar und bacterienfrei ist. — Später zerbricht man durch Schütteln das Kaliröhrchen, der Harn wird neutralisirt: nun entstehen sehr bald Bacterien. (Proc. roy. soc. Lond. 1876. No. 172.). — Man kann daraus schliessen, dass die Bacterienkeime im sauren Harn jene hohe Temperatur zwar ertragen, aber in Scheintod verfallen, aus welchem sie nur wieder erwachen, wenn die Flüssigkeit neutral wird.

44) A. Mayer theilt neue Versuche bez. der Sauerstoff-Frage mit. Aus Brefeld's Versuchen gehe hervor, dass *Mucor*-Hefe bei Luftzutritt gleichzeitig sprosst und Gas abscheidet; und dasselbe gelte für die gemeine Hefe. Wenn der Sauerstoff ganz ausgeschlossen ist, so hört nach einiger Zeit aber das Sprossen der Hefe auf, nicht auch die Gährung. Der Sauerstoff wirkt als Reizmittel. Bei starkem Sauerstoff-Zutritt hört aber die Gährung nicht auf; eine und dieselbe Hefezelle wächst und erregt zugleich Gährung, was nicht ausschliesst, dass sie unter gewissen anderen Versuchs-Bedingungen wachsen kann ohne zu gähren, oder gähren kann ohne zu wachsen. — Gewisse Bacterien (Milchsäure-Ferment?) vermehren sich auch ohne Sauerstoff sehr stark. (Beitr. z. L. Sauerstoff. Hefepilze 1876.).

45) E. Schumacher (Sitz. Ber. Wien. Akad. 11. Juni 1874). Untersuchungen über Ascosporen-Bildung und Keimung der Hefe, über Bildung der Presshefe und Bierhefe. Dass man Hefe im trocknen Zustande auf 215° C. (nach Hoffmann) oder 308° (nach Manassein) erhitzen kann, ohne sie gährungs-unfähig zu machen, spreche weniger dafür, dass die Hefezellen unter solchen Umständen lebendig blieben, als dass sie einen fermentirenden Stoff enthalten, der jener Temperatur widersteht. — Reaction auf Alkohol nach Lieben. — Setzt man Hefe einer Kälte von -70° C. aus, oder selbst -113° , so werden die Zellen kleiner, und zwar bleibend. Die Hefe sprosst dann zum Theil nicht mehr, erregt aber Gährung. (Bacterien werden nicht getödtet). Im nassen Zustande gefroren, werden viele Hefezellen getödtet. Jüngere sind widerstandsfähiger, als alte. —

Jenes Verhalten der Hefe bei Temperaturen, welche die Zellen sicher nicht lebend überstehen können, dürfte eine Brücke bilden von der vitalistischen zu der chemischen Auffassung der Hefewirkung. Wenn die Gährkraft an einen durch die lebende Zelle gebildeten Stoff haftet, so ist sie von der Diastase und dem Pepsin, die ja auch nur das Elaborat lebender Zellen sind, nur in der Form der erregten Gährung verschieden: Hier Kohlensäure und Alkohol aus Zucker; dort Zucker aus Amylon und Pepton aus Eiweiss. Auch trocknes Pepsin kann auf 110° C. eine Stunde lang erwärmt werden, (A. Schmidt, Naturforscher 1876. p. 364), ohne seine Wirksamkeit zu verlieren.

46) Nach Duval kann man mit Bierhefe auch Milchsäure-Gährung hervorbringen, wobei sie ihre Form ändert. (S. dies Archiv. 1876. Apr. p. 367.).

47) A. Müntz findet, dass Hefe wenig Sauerstoff aufnimmt; sie wird dadurch (besonders wenn auf feuchtem Gyps liegend) geneigter, Ascosporen zu bilden. Mannithaltige Pilze (Agar. campester, Cantharellus cibarius u. a.) liefern — unter Kohlensäure eingeschlossen — durch Selbstgährung Alkohol; ebenso verhält sich Mannit mit Hefe. Dabei wird H frei. (Ann. Chim. Phys. Mai 1876. p. 56—92: fonctions des champignons).

48) Brefeld giebt neuerdings zu, dass Hefe auch ohne freien Sauerstoff wachsen und Zellen bilden könne. (Fühling's landw. Zeitg. 1876. p. 281. 71.).

Asche von *Xanthium spinosum*.

Von Dr. R. Godeffroy in Wien.

Im Journal Thérapeutique von 10. April 1876 veröffentlichte Dr. Grzymala aus Krivoe-Ozero in Podolien eine Reihe von Versuchen, welche er an mit Hundswuth behafteten Menschen und Thieren anstellte und welche alle von dem besten Erfolge begleitet waren. Das Mittel gegen diese ent-

setzliche Krankheit sollte *Xanthium spinosum*, ein in Podolien in grosser Menge wachsendes Kraut aus der Familie der Compositen sein. Dr. Grzymala empfahl Erwachsenen täglich 3 mal 60 Centig. trockenes Pulver der *Xanthium*blätter, Kindern dagegen täglich nur 3 mal 30 Centig. und Thieren ein bedeutend grösseres Quantum zu geben. Der Gebrauch wäre durch 3 Wochen fortzusetzen.

Die Angaben Dr. Grzymala's wurden beinahe in sämtlichen pharmaceutischen und medicinischen Blättern stark angezweifelt, einerseits, weil bis nun kein sicheres, wirklich wirksames Mittel gegen Hundswuth gefunden wurde, anderseits aber auch, weil das *Xanthium spinosum* mit nur wenig ausgesprochenen Eigenschaften begabt ist, so dass man in die Anwesenheit irgend eines medicinisch wirksamen Bestandtheiles wirklich Zweifel setzen kann.

Die eigentliche Heimath des *Xanthium spinosum* scheint nicht bekannt zu sein, jetzt wächst es als ein stark lästiges Unkraut in grosser Menge in Süd-Russland, in der Moldau, Walachei, in Slavonien, Italien, Ungarn ja selbst in Oesterreich, wo man es namentlich um Wien herum findet. In Deutschland und im übrigen Europa findet es sich nur wenig oder gar nicht, dagegen tritt es hier und da in Spanien und im südlichen Frankreich auf.

Xanth. spinosum hat keinen Geruch, selbst nicht beim Reiben oder Zerdrücken, keinen besonders auffallenden Geschmack. Das wässrige, bräunlich gelbe Infusum giebt beim Verdunsten ein nur wenig schwach bitter schmeckendes Extract; alles deutet auf das Fehlen irgend eines wirksamen Principes. Und doch wurde dieses Kraut schon zu wiederholten Malen — freilich immer nur auf ganz kurze Zeit — von einzelnen Aerzten angewendet, so namentlich in Galizien gegen Cholera, ferner hier und da als Ersatz des Chinins. *)

In der pharmaceutischen Zeitschrift für Russland **) wird angeführt, „dass das *Xanth. spinosum* vor etwa

*) Schroff, Pharmacologic. 3. Aufl. 1868. S. 158.

**) 1876. S. 403.

11 Jahren im Dorpater pharmac.: Institute untersucht wurde, dass man jedoch kein Alkaloid oder sonstigen chemisch definirbaren Pflanzenstoff erhielt; bemerkenswerth war nur der grosse Salpeterreichthum der Pflanze.“ Diese Arbeit scheint nicht veröffentlicht worden zu sein, wenigstens war es mir unmöglich, in den mir zur Verfügung stehenden Journalen darüber etwas zu finden.

In älteren pharmaceutischen Werken findet man wohl über *Xanthium* verschiedene Angaben, allein sie beziehen sich zumeist nur auf *Xanthium strumarium*, wenn auch die den Angaben oft beigegebenen Abbildungen manchmal mit *Xanth. spinosum* übereinstimmen. Letzteres ist namentlich bei Lunicerus*) der Fall und es mag nicht uninteressant erscheinen die betreffende Stelle über *Xanthium* hier wiederzugeben. Lunicerus schreibt:

„*Xanthium*. Klein-Klette sonst Bettlerlauss, Bubenlauss, Igelslauss trägt runde stachlechte Knöpff, hangen an den Kleidern, die es berrühren, im selbigen Knopff ist ein süsses Körnlein, dieses machet guel Haar.

Diese zeitigen Kletten im Herbst aufgethan so findet man in jeder 2 fruchtkörnlein, Sind es Gerstenkörnlein, so deutet es ein fruchtbar Jahr, sind es aber Haberkörnlein, so deutet es Theuerung aller fruchte.

Die Wurtzel gesotten in Wein und dann getrunken, benimpt den Stein der lange zeit in den Lenden und Blasen gelegen ist. Die Wurtzel zu Puluer gestossen darunter gemischt Reubarbara und genätzt mit Wein benimpt alle ungesundigkeit im Leib davon dann Aussatz entstehen möchte.“

Dieser Beschreibung fügt Lunicerus eine Abbildung von *Xanthium spinosum* hinzu, doch ist es kein Zweifel, dass er damit das *Xanth. strumarium* meinte, da sich dieselben Gebrauchsanweisungen für letztere Pflanze wiederfinden im *Herbarium Blackwellianum***), Dietrich flora

*) Kräuterbuch. Frankfurt a/M. 1582.

**) 1757. No. 444.

regni borussici,*) Geiger pharmaceutische Botanik **) etc.

Da nun keine besondern pharmaceutischen Arbeiten über *Xanth. spinosum* vorlagen, so schien es mir wünschenswerth die Pflanze einer eingehendern Untersuchung zu unterziehen. Ich bat desshalb Herrn Professor Dr. Hoffmann eine grössere Partie von *Xanth. spinosum* im Universitätsgarten zu Giessen anpflanzen zu lassen und schrieb gleichzeitig an Dr. Grzymala um freundliche Ueberlassung einer Partie seines Krautes. Beide Herren haben meine Bitten auf das freundlichste und bereitwilligste erfüllt.

Meine noch im Giessner Laboratorium angestellten Versuche ergaben, dass das *Xanth. spinosum* frei sei von jedem Alkaloid, Glycosid oder Bitterstoff, dass aber darin höchst geringe Mengen eines ätherischen, dem Kamillenöl an Geruch und Geschmack ähnlichen, grünlichen Oeles enthalten sind. Wird nemlich die Pflanze mit Wasser destillirt, so erhält das übergehende Wasser sehr bald den eigenthümlichen, widrigen Geruch des vorhin erwähnten Oeles; es war mir aber nicht möglich letzteres in hinreichender Menge für eine chemische Untersuchung zu erhalten. Ich behalte mir daher vor — jetzt wo ich reichliche Mengen von wild wachsendem *Xanthium spinosum* werde sammeln können — diese Untersuchung noch in diesem Jahre nachzuholen.

Beim Einäschern der Pflanze erhielt ich 21,5 — 24 % einer Kali-reichen Asche, die aber keine Spur von Salpeter mehr enthielt.

Da nach den vorliegenden Untersuchungen die Asche von *Xanth. spinosum* noch nicht untersucht war, so veranlasste mich dies, dieselbe in meinem jetzigen Laboratorium einer vollständigen Analyse zu unterziehen.

Zur qualitativen Analyse wurden 10,9 g. der vollkommen ausgeglühten grauen Asche verwendet. In der rein wässrigen Lösung wurden gefunden:

*) 1843. 11. Bd. No. 764.

**) 2. Aufl. 1839. S. 756.

Kohlensäure,
 Schwefelsäure,
 Chlor,
 Kalk,
 Magnesia,
 Kali und Spuren von
 Natron.

Beim Uebergiessen des in Wasser unlöslichen Theiles der Asche mit Salzsäure, zeigte sich eine reichliche Gasentwicklung, nur herrührend von

Kohlensäure.

In der salzsauren Lösung wurde gefunden:

Phosphorsäure,
 Kalk,
 Magnesia,
 Eisenoxyd und Spuren von
 Thonerde.

Der in Salzsäure unlösliche Theil der Asche bestand nun aus:

Kieselsäure.

Die quantitative Bestimmung ergab folgende Resultate:

In 100 Theilen wurden gefunden

	I. Bestimmung.	II. Bestimmung.
Kieselsäure	19,18 %.	19,73 %
Phosphorsäure	6,04 -	5,99 -
Schwefelsäure	1,68 -	1,72 -
Kohlensäure	16,44 -	16,50 -
Chlor	2,89 -	2,81 -
Kalk	13,56 -	13,48 -
Magnesia	4,42 -	4,44 -
Eisenoxyd	15,81 -	15,77 -
Thonerde	Spuren	Spuren
Kali	19,81 -	19,65 -
Natron	Spuren	Spuren
Summa:	99,83 %.	100,09 %.

Der Zusammenstellung nach dürften in 100 Theilen der Asche enthalten sein:

Kohlensaurer Kalk	9,39 ‰.
Schwefelsaurer Kalk	2,84 -
Phosphorsaurer Kalk	13,18 -
Kohlensaure Magnesia	8,31 -
Chlormagnesium	1,07 -
Kohlensaures Kali	25,00 -
Chlorkalium	4,39 -
Kohlensaures Natron	Spuren
Eisenoxyd	15,81 -
Thonerde	Spuren
Kieselsäure	19,18 -
Summa:	99,17 ‰.

Die Bestimmung des kohlensauren Kalis lässt sich leicht mittelst Normal-Salpetersäure in der wässrigen Lösung der Asche ausführen. Ausserdem wurde aber noch das Kali mittelst Platinchlorid und die Kohlensäure in dem kleinen Apparate von Fresenius bestimmt und mit obigen Zahlen beinahe übereinstimmende Resultate erhalten.

Salpeter konnte, wie schon erwähnt, in der Asche nicht mehr gefunden werden, spätere Untersuchungen sollen direct die der Pflanze betreffen.

Wien. Pharmaceutische Schule. Januar 1877.

Die Nebenproducte und Abfälle der Kali-Industrie in Stassfurt und Leopoldshall und der Einfluss der letzteren auf die Bode.

Von Th. Pusch, Apotheker in Dessau.

In Folge von Beschwerden, besonders der unterhalb Stassfurt und Leopoldshall an der Bode liegenden Zuckerfabriken über die steigende Verunreinigung derselben durch die Abflüsse der fiskalischen Salzschächte und die Kali-Fabriken daselbst, traten — im September 1875 — Königl. Preussische

und Herzogl. Anhaltische Commissarien zur Untersuchung dieser Beschwerden in Stassfurt zusammen. Nach örtlicher Besichtigung wurde beschlossen, durch die chemische Untersuchung einer Anzahl aus der Bode zu entnehmenden Wasserproben zunächst die Verunreinigung derselben durch jene Effluvien zu constatiren.

Als Mitglied der Herzogl. Anhaltischen Commission war ich bei der Entnahme der Proben betheilt und wurde mir auch von Seiten meiner Regierung der Auftrag zu Theil, die chemische Untersuchung derselben zu unternehmen und die Resultate und ev. Vorschläge zur Beseitigung der Beschwerdeursache in einem Gutachten niederzulegen. Dieser Auftrag veranlasste mich zu einem eingehenden Studium, sowohl der Abraumsalze, wie der Kalifabrikation, wobei mir neben eigener Anschauung, die vorhandene Literatur*) vortreffliche Dienste leistete. Als ich im November 1875 mit meinem Gutachten fertig war, glaubte ich, dass dasselbe auch für weitere sachverständige Kreise nicht ganz uninteressant sein dürfte; durch Dazwischenkunft dringender Geschäfte unterblieb jedoch die Bearbeitung für das Archiv der Pharmacie ein ganzes Jahr. Es sind inzwischen, im vorigen Jahre, zwei das obige Thema behandelnde kleine Schriften erschienen. Dr. Wackenroder „Die Effluvien der chem. Fabriken zu Stassfurt-Leopoldshall.

*) E. Reichardt „Das Steinsalzbergwerk Stassfurt bei Magdeburg.“ 1860. Verhandl. der Kais. Acad. Leop. Carol. 27: Bd.

Derselbe „Das Steinsalzbergwerk Stassfurt.“ Archiv d. Ph. 1862 und 66.

F. Bischof „Die Steinsalzwerke bei Stassfurt.“ 1864.

C. Reinwarth „Ueber die Steinsalzablagerung in Stassfurt.“ 1871.

Dr. A. Frank „Stassfurter Kali-Industrie und Düngemittel.“ 1875.

C. Bischof „Der neue Kalisalzfund bei Stassfurt.“ 1873 und Nachtrag 1874.

F. Bischof „Die Salzwerke bei Stassfurt.“ 1875. —

Leider zu spät für mein Gutachten, aber nicht für mein Interesse erschien kürzlich Dr. G. Krause „Die Industrie von Stassfurt und Leopoldshall und die dortigen Bergwerke.“ 1877.

Ein Wort geredet im Sinn der Anwohner des Bodeflusses.“ Bernburg 1876. und die Entgegnung hierauf von A. Langbein, Director der Concordia, chem. Fabrik auf Actien zu Leopoldshall. Stassfurt 1876. Beide haben auf meine Ansichten keinen Einfluss gewonnen; sie haben mich aber in der Ueberzeugung bestärkt, dass mein Gutachten einen ganz unpartheiischen Standpunkt einnimmt.

Schon im 8. Jahrhundert wurde in der jetzigen Stassfurter Gegend die dort gewonnene Soole, in sogenannten Koten zu Salz versotten. Die ersten Besitzer dieser Koten waren die Fürsten von Anhalt. Später kamen sie in den Besitz von Privaten und im Jahre 1795 in den des Königs von Preussen. Aber erst 1851 wurde unter Leitung des Berghauptmanns von Carnall ein rationeller Salzbergbau begonnen und im November 1856 in einer Tiefe von 256 Metern das erste Steinsalz gefunden. In Anhalt begann der Salzbergbau im Jahre 1857 und wurde schon in einer Tiefe von 160 Meter Steinsalz erbohrt.

Beim Abteufen der Schächte fand man über dem Steinsalz liegende, buntgefärbte Salze und war genöthigt, dieselben abzuräumen, um zu dem Steinsalz zu dringen. Diese anfangs für werthlos gehaltenen „Abraumsalze“ erregten von dem Augenblick an das Interesse aller Sachverständigen, als in ihnen durch die chemische Analyse Kalium nachgewiesen wurde. Doch gewannen sie erst durch die umfassenden chemischen Untersuchungen von H. Rose, E. Reichardt und Rammelsberg ihre volle Bedeutung.

Ueber die Entstehung dieses Steinsalzlagers herrschen keine Zweifel mehr und es wird jedem Besucher desselben verständlich, dass sich diese ganze Salzmasse nach dem Verhältniss ihrer Löslichkeit, aus einer gesättigten Soole, regelmässig und ungestört, krystallinisch abgeschieden haben muss. — Dadurch, dass dies Salzlager durch eine für Wasser undurchlässige Thonschicht bedeckt ist, haben sich auch die oberen Schichten leicht löslicher Magnesiumsalze vollkommen erhalten.

F. Bischof theilt diese krystallinischer Salzablagerungen in 4 Abtheilungen, von denen die untere, die „Anhydrit-Region“ durch das eigentliche Steinsalzflötz, in einer Mächtigkeit von 330 Metern, regelmässig durchzogen von Anhydritschnüren, gebildet wird. Ueber diesem hat sich aus der darüberbefindl. gewesenen Mutterlauge, in welcher immer noch Steinsalz und Calciumsulfat vorwalteten, dieses letztere mit Kalium- und Magnesium-Sulfat verbunden, als sogen. Polyhalit in Schnüren von ca. 3 Ctm. Stärke zwischen dem Steinsalz abgelagert, wonach diese ca. 62 Meter mächtige Abtheilung die „Polyhalit-Region“ benannt wurde. Der Polyhalit entspricht der Formel $2 \text{CaSO}^4 + \text{MgSO}^4 + \text{K}^2 \text{SO}^4 + 2 \text{H}^2 \text{O}$.

Ueber dieser Region hat sich eine Salzschiebt abgeschieden, welche, in einer Stärke von ca. 56 Metern, schwächere und stärkere Bänke eines Minerals enthält, welches theils mit Steinsalzbänken wechselt, theils mit diesen verwachsen ist, der Zusammensetzung von $\text{MgSO}^4 + \text{H}^2 \text{O}$ entspricht und von E. Reichardt, nach dem Präsidenten der K. Akad. Leop. Carol., Kieserit und daher diese Abtheilung die „Kieserit-Region“ benannt wurde. Schon nach Oben hin zeigt diese Region“ den Gehalt an leicht löslichen Chlorverbindungen und sind in der That in der darüber liegenden ca. 42 Meter mächtigen Ablagerung keine schwerlöslichen Salze mehr vorhanden. Es kommen noch vereinzelt Bänke von Steinsalz und Kieserit vor, der vorwiegende Bestandtheil ist jedoch eine Verbindung von $\text{KCl} + \text{MgCl}^2 + 6 \text{H}^2 \text{O}$, der von Rose nach dem Berghauptmann von Carnall benannte Carnallit, welcher in den verschiedensten Farben — wasserhell, rosa bis braunroth vorkommt, welche Färbung durch vorhandenen Eisenglimmer (kryst. Eisenoxyd) verursacht wird. Dieser Carnallit, welcher das eigentliche Material der Chlorkaliumfabriken ist, lässt sich bei seiner bergmännischen Gewinnung nicht vollständig von Steinsalz und Kieserit, mit denen er meist verwachsen vorkommt, trennen, so dass in dem, dieser „Carnallit-Region“ entstammenden Salze durchschnittlich nur 60 % Carnallit, daher 16 % Chlorkalium enthalten sind.

In dem höher liegenden Anhaltischen Lager findet sich häufiger, wie in dem tiefer liegenden Preussischen, nahe der Kieseritregion, reines Chlorkalium (Sylvin), während sich in dem letzteren häufiger Tachhydrit ($\text{CaCl}^2 + 2 \text{MgCl}^2 + 12 \text{H}^2 \text{O}$) vorfindet.

Ein anderes, interessantes Mineral ist der, in den obersten Regionen vereinzelt, in Knollen von wechselnder Grösse hauptsächlich in dem Preuss. Lager vorkommende Stassfurtit oder Boracit ($2 (\text{Mg}^3 \text{B}^8 \text{O}^{15}) + \text{MgCl}^2$).

In den obersten, den Carnallit überdeckenden Schichten wurde in dem Anhaltischen Schacht ein neues Mineral der „Kainit“ gefunden ($\text{K}^2 \text{SO}^4 + \text{MgSO}^4 + \text{MgCl}^2 + 5 \text{H}^2 \text{O}$), während es in den tiefer liegenden Preussischen Schächten nur in geringer Quantität auftritt. Ferner kommen noch in beiden Salzbergwerken vor:

Der Reichardt (von G. Krause zu Ehren E. Reichardts so genannt) $\text{MgSO}^4 + 7 \text{H}^2 \text{O}$ und der in dem anhaltischen Schacht gefundene Astrakanit ($\text{Na}^2 \text{SO}^4 + \text{MgSO}^4 + 4 \text{H}^2 \text{O}$); ausser diesen spärlich Brommagnesium im Carnallit und Kainit, Schwefel (nach Reichardt) im Polyhalit.

Es wurde an Abraumsalzen gefördert:

In Jahre	in Leopoldshall	in Stassfurt	in Summa	
1860		279200 K ^o .	279200 K ^o .	
1861		2293400 -	2293400 -	
1862	214900 K ^o .	19532600 -	19747500 -	
1863	16854200 -	41540850 -	58395050 -	
1864	58337050 -	57330650 -	115667700 -	
1865	56235900 -	36806100 -	93042000 -	
1866	79914450 -	64998400 -	144912850 -	
1867	80038000 -	73401100 -	153439100 -	
1868	97323100 -	83601900 -	180925000 -	
1869	122210550 -	108946900 -	231157450 -	
1870	145642850 -	145405250 -	291048100 -	
1871	215137550 -	159914450 -	375052000 -	
1872	291966800 -	196784100 -	488750900 -	
1873	287354400 -	162422950 -	449777350 -	
1874	301419300 -	124922300 -	426341600 -	
1875	366393550 -	151604025 -	517997575 -	
1876	387376000 -	158020000 -	545396000 -	
Sa.:	2506418600 K ^o .	1587804175 K ^o .	4094222775 K ^o .	
Davon waren:	{ 2335302150 K ^o . - 171101500 - 14950 - 2506418600 K ^o .	1584706025 K ^o . 2899600 - 198550 - 1587804175 K ^o .	3920008175 K ^o . 174001100 - 213500 - 4094222775 K ^o .	Carnallit, Kie- serit u. Kainit, Boracit, Summa.

Es werden diese Abraumsalze augenblicklich in 30 Fabriken verarbeitet, von denen 20 in Leopoldshall, 2 in den Anhaltischen Dörfern Hecklingen und Gänsefurt, 7 in Stassfurt und 1 in dem Preussischen Dorfe Börnicke liegen. 9 Fabriken (eine davon in Stassfurt) gehören der „Vereinigte chem. Fabriken zu Leopoldshall, Actiengesellschaft“, 2 der „Concordia, Actiengesellschaft“ in Leopoldshall und 2 den „Stassfurter chem. Fabriken“, in Stassfurt an. In den Jahren 1872 und 73 waren sogar 33 Fabriken thätig, doch blieb die nach der Gründer-Periode eintretende Krisis nicht ohne Einfluss auf die Kali-Industrie, wenn es auch als ein günstiges Zeichen für die durchschnittl. Gesundheit derselben anzusehen ist, dass sie nur wenigen Fabriken das Lebenslicht auszublase im Stande war.

Alle Fabriken stellen in der Hauptsache Kaliumchlorid und nebenbei oft sehr bedeutende Quantitäten von Düngesalzen

dar, sowie Kieserit, Glaubersalz, Magnesiumchlorid, Pottasche und Brom. Das Material für die Darstellung von Kaliumchlorid ist der Carnallit ($\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$). Das Rohsalz enthält, wie schon erwähnt, davon durchschnittlich 60 % Carnallit und 16 % Kaliumchlorid, neben Steinsalz, Kieserit und Magnesiumchlorid.

Die Fabrikationsmethoden beruhen auf der Erfahrung, dass der Carnallit in verhältnissmässig geringer Quantität heissen Wassers sich unter Zurücklassung von Steinsalz und Kieserit löst und beim Erkalten sich krystallinisch ausscheidet, während das Magnesiumchlorid gelöst bleibt. Ferner, dass sich der Carnallit in einer überschüssigen heissen Magnesiumchloridlauge, von welcher nur wenig Steinsalz und fast gar kein Kieserit aufgenommen wird, löst; dass aus dieser Lauge beim Erkalten reiner Carnallit herauskrystallisirt und durch Anrühren mit kaltem Wasser in ungelöst sich absetzendes Kaliumchlorid und sich lösendes Magnesiumchlorid zerfällt. Schliesslich, dass sich das Steinsalz in kaltem Wasser leichter löst wie Kaliumchlorid.

Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Kaliumchlorid wird durch Uebergiessen mit kaltem Wasser von anhängendem Magnesium- und Natrium-Chlorid gereinigt und dann getrocknet in den Handel gebracht. Die Laugen werden in den „Vereinigten chem. Fabriken in Leopoldshall“ zur Bromgewinnung verwandt, in den andern lässt man sie weglaufen. Bei dieser Kaliumchloridfabrikation entstehen also folgende Abfälle:

1) Die von dem Rohsalz verbleibenden Löserückstände und die beim Eindampfen der Laugen sich ausscheidenden Salze, welche zum grösseren Theil aus Steinsalz und Kieserit, zum kleineren aus Kalium- und Magnesium-Chlorid, Anhydrit, Boracit und Mergel bestehen.

2) Die letzten Mutterlaugen, sogen. Endlaugen, die im Wesentlichen aus Magnesiumchlorid, weniger Natriumchlorid und geringen Quantitäten Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat bestehen.

Die Löserückstände werden entweder, wo der Platz dazu vorhanden, im Freien in Halden gethürmt und für die nur im Winter ausführbare Glaubersalzdarstellung bewahrt oder sofort zu Kieserit verwaschen. Da die Darstellung des Glaubersalzes, wie gesagt, nur im Winter stattfinden kann und neben kostspieligen Krystallisationsanlagen, viel Raum zum Aufstürzen der Löserückstände, während des Sommers, in Halden erfordert, auch mühsamer ist als die Kieseritwäsche, so ziehen viele Fabriken diese der ersteren vor.

Die Darstellung des Kieserit ($\text{MgSO}_4, \text{H}^2\text{O}$) beruht auf der Erfahrung, dass sich derselbe in kaltem Wasser sehr schwer löst, vielmehr in demselben zu einem schweren Pulver zerfällt. Es werden daher die Löserückstände in Gefässe mit durchlöcherter Boden mit einem Strome kalten Wassers behandelt, wobei das Steinsalz theils gelöst wird, theils in grösseren Stücken zurückbleibt, welche als Gewerbe- oder Viehsalz Verwendung finden, während das Waschwasser den pulverförmigen Kieserit, nebst Anhydrit, Boracit und Thon durch den durchlöcherter Boden und durch Vermittlung einer Rinne, auf ein Sieb schlemmt, welcher die Anhydritkrystalle, kleine Steinsalzstücke und Thon grösstentheils zurückhält, das Kieseritmehl aber in die Absatzkästen führt, wo es schnell zu Boden sinkt; das Spülwasser aber, welches Natrium-, Magnesium- und Kalium-Chlorid, Magnesium- und Calcium-Sulfat gelöst enthält, in den Fabrikabflussgraben strömt. Der breiige Kieserit wird aus den Absatzkästen herausgestochen und in längl. viereckige und runde Formen geschlagen, in denen er unter Bindung des vorhandenen Wassers erhärtet, — in welcher Form er auch in den Handel kommt. Er dient zur Fabrikation des Bittersalzes, welches zum kleineren Theil in der Medicin, zum grösseren zu Appretiren von Baumwollstoffen Verwendung findet. Leider dient es in letzterer Beziehung betrügerischer Absicht, denn es macht die concentrirte Bittersalzlösung, mit welcher diese Stoffe imprägnirt und dann getrocknet werden, dieselben „griffig“, wie der Kunstausdruck heisst, d. h. sie werden dichter und schwerer, welche Herrlichkeit aber nur bis zur ersten Wäsche andauert. (Nach

den Untersuchungen von A. Frank verlieren solche Stoffe beim Auswaschen mit destill. Wasser 50 % ihres Gewichts).

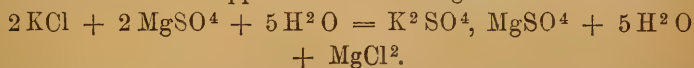
Eine weitere Anwendung findet der Kieserit zur Darstellung des Kaliumsulfats durch Behandeln des Kieserits und Kaliumchlorids mit heissem Wasser, und als das augenblicklich billigste lösliche schwefelsaure Salz, statt der Schwefelsäure als Fällungsmittel, sowohl zur Darstellung von Baryumsulfat (Blanc fix) als auch als Ersatz für die Annaline, als Magnesiumweiss (nach A. Frank). Ein durch directe Fällung von Magnesiumsulfat mit Aetzkalk oder Aetzbaryt dargestelltes Gemisch von Magnesiumhydrat mit Baryumsulfat wird als Füllstoff für Papier empfohlen. Die Darstellung des Glaubersalzes ($\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$) ist, wie wiederholt erwähnt, nur in der Winterkälte möglich, da sich bei höherer Temperatur Magnesium- und Kalium-Sulfate mit ausscheiden würden. Von der Zuhülfenahme von Eismaschinen, um in jeder Jahreszeit die Krystallisation bewirken zu können, musste wegen zu bedeutender Unkosten abgesehen werden. Auch die von Ziervogel & Tuchen ausgeführte Idee, aus den Löserückständen sofort concentr. Laugen herzustellen und dieselben in mit Cement gemauerten Bassins anzusammeln und bis zum Winter zu bewahren, scheiterte daran, dass das Mauerwerk der Einwirkung der Laugen auf die Dauer nicht widerstand. Es werden nun bei Eintritt kälterer Jahreszeit die während des Sommers in Halden gehäuften Löserückstände, in deren älterem Theil der Kieserit durch Wasseraufnahme in eine löslichere Modification übergegangen ist,*) in mit Rührwerken versehenen Apparaten, durch einströmenden Dampf in Wasser gelöst, absetzen gelassen und dann in flachen grossen Kühlschiffen im Freien der Krystallisation überlassen, wobei sich Natronsulfat in Krystallen abscheidet und Magnesiumchlorid gelöst bleibt; welche Lauge den Abflussgräben übergeben wird. — Es ist bei diesem Prozess die Beobach-

*) Nach A. Frank enthalten Löserückstände, die mehrere Jahre im Freien gelagert haben, bereits grössere Mengen fertig gebildeten Glaubersalzes.

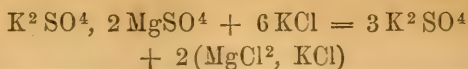
tung gemacht worden, dass ein geringer Gehalt von Magnesiumchlorid auf die Krystallisation hinderlich einwirkt, während ein solcher an Natriumchlorid dieselbe begünstigt. — Das auf diese Weise gewonnene, mit Natrium- und Magnesiumchlorid verunreinigte rohe Glaubersalz wird durch Umkrystallisation gereinigt und kommt theils in dieser Form, theils calcinirt in den Handel.

Das Glaubersalz wird, ausser zu medicinischen Zwecken, hauptsächlich für die Soda- und Glas-Fabrikation verwendet. Es wurden, nach Dr. A. Frank, von den vereinigten chem. Fabriken zu Leopoldshall im Winter 1874/75, 12,500,000 K^o. rohes Glaubersalz gewonnen und weiter verarbeitet.

Als im Jahre 1864 der Kaïnit in bedeutender Mächtigkeit in dem Anhaltischen Schachte aufgefunden wurde, glaubte man, dass er das geeignete Mineral zur Darstellung von Kaliumsulfat (K²SO⁴) sein würde. Da er jedoch stets mit Carnallit und Steinsalz in wechselnden Mengen versetzt vorkommt, so liefert er ein sehr ungleiches Material, aus dem schon zunächst die Darstellung des reinen Doppelsalzes, Kalium-Magnesium-Sulfat, complicirte Lösungs- und Krystallisations-Prozesse erheischt, die das Product sehr vertheuern. Dazu kommt noch die nicht unbedeutende Erhöhung seines Preises, welche durch die starke Nachfrage hervorgerufen wird, da der Kaïnit auch direct als Düngesalz eine bedeutende Verwendung findet. Desshalb schritt man zur Verwendung des Kieserits und Kaliumchlorids zur Kaliumsulfat-Darstellung, welche sich bei Behandlung mit heissem Wasser zersetzen und ein Doppelsalz Kalium-Magnesium-Sulfat bilden.



Die Zerlegung dieses Doppelsalzes wird durch Auflösen und Umkrystallisiren bewirkt, wobei sich die Hälfte des Kaliumsulfats ausscheidet, während der Rest in Lösung bleibt und durch Hinzufügung einer hinreichenden Menge reinen, von Natriumsalzen freien Kaliumchlorids, wobei sich ebenfalls Kaliumsulfat pulverförmig ausscheidet und der sich gleichzeitig bildende Carnallit in Lösung bleibt,



aus welchem durch Eindampfen und Krystallisation das Kaliumchlorid wiedergewonnen wird.

Eine andere Methode der Darstellung des Kaliumsulfats beruht auf der Wechselersetzung von Natriumsulfat und Kaliumchlorid, doch ist das Product kein reines Kaliumsulfat, sondern ein Doppelsalz von $3\text{K}^2\text{SO}^4 + \text{Na}^2\text{SO}^4$, welches bei der Glasfabrikation Verwendung findet. Es ist daher, wie A. Frank sehr überzeugend nachweist, die Reindarstellung von Kaliumsulfat durch Wechselersetzung aus dem Kainit so lange nicht lohnend, bis der Preis desselben dem des Carnallit entspricht. Bis dahin empfiehlt es sich, unter gleichzeitiger Gewinnung von Salzsäure, das Kaliumchlorid mittelst Schwefelsäure in den Sulfatöfen der Sodafabriken zu zersetzen.

Das Kaliumsulfat findet Verwendung zur Darstellung von Pottasche, Alaun, in der Glasfabrikation und in der Landwirtschaft, als Düngemittel.

Die Pottasche wird nur in einer der 2 „Stassfurter chemische Fabriken“ nach dem Leblanc'schen Verfahren hergestellt. Das hierzu nöthige Kaliumsulfat wird durch Behandlung von Kaliumchlorid, unter gleichzeitiger Erzeugung von Salzsäure gewonnen. Es sollen, nach G. Krause, 10,000,000 Ko. davon jährlich producirt werden.

Schon bei der Untersuchung der Abraumsalze hatte E. Reichardt Brom, wenn auch nur in Spuren, nachgewiesen, doch begann erst 1865 A. Frank die Darstellung desselben aus den Mutterlaugen der Kaliumchloridfabrikation, welche durchschnittlich 0,4 % Brom enthalten. Es werden diese Laugen mit Braunstein und Schwefelsäure, durch Einleiten von Dampf, erhitzt und zersetzt; das Brom wird durch eine Kühlschlange in eine Woulf'sche Flasche geleitet, woselbst es sich unter gleichzeitig übergehendem bromhaltigem Wasser absetzt. Dieses hauptsächlich mit Chlor verunreinigte Brom wird nun durch Destillation rectificirt. Es werden jetzt in den vereinigten chem. Fabriken zu Leopoldshall jährlich 50000 Ko. Brom gewonnen, welches sich durch grosse Rein-

heit, hauptsächlich durch sein gänzlichcs Freisein von Jod ausgezeichnet. Gleichzeitig wird dasselbe auch zu Kalium-, Magnesium- und Calcium-Bromid verarbeitet. Es finden diese Bromsalze Verwendung in der Chemie, Medicin, Photographie, in der Anilinfarben-Fabrikation und der Kattundruckerei.

Wie schon früher erwähnt, entstehen bei der Verarbeitung des Carnallits und des Kaïnits, sowie bei Darstellung des Glaubersalzes Endlaugen, die im wesentlichen Magnesiumchlorid enthalten und nach A. Frank's Angaben jährlich durchschnittlich 125 Millionen Kilo trocknes Magnesiumchlorid repräsentiren. Leider ist augenblicklich der Verbrauch dieses Salzes im Verhältniss zu der sich jährlich ergebenden Menge ein sehr geringer. A. Frank hat, den Magnesiumbromidgehalt dieser Laugen benutzend, aus diesen und den Salzen der Löserückstände künstliche Salzmischungen hergestellt, welche den in der Medicin benutzten Mutterlaugen-Badesalzen in der Zusammensetzung entsprechen. Ebenso hat derselbe künstl. Seewasser, nach der Analyse der verschiedenen Meerwasser, für Bäder und Aquarien hergestellt und gefunden, dass Fische jener Wässer in diesen künstlichen Seewässern fortlebten und gediehen. Er glaubt daher, dass es möglich sei, zur Unterstützung des Seefischhandels nach dem Binnenlande, mit geringen Kosten solche Seewasserbassins herzustellen und die Fische für den Verkauf lebendig zu erhalten.

Eine weitere, wenn auch beschränkte Verwendung findet das Magnesiumchlorid zur Darstellung der sogen. Süvern'schen Desinfectionsmasse.

Durch den Sorel'schen Cement, eine aus geglühter Magnesia und Chlormagnesium, unter Zusatz beliebiger Farb- und Füll-Stoffe, hergestellte marmorartige Steinmasse, dürfte für die Zukunft dem Magnesiumchlorid ein grösseres Absatzfeld sich eröffnen, wenn es auch augenblicklich noch nicht genügend gewürdigt ist.

Der augenblicklich bedeutendste Verbrauch des Chlormagnesiums findet, nach einem Townsend in England patentirten Verfahren, zum Schlichten der Garne in der Wollwaaren-

fabrikation statt. Es werden zum Versand nach England die Magnesiumchlorid enthaltenden Endlaugen bis 39° B. eingedampft und dann noch heiss in Petroleumbarrels gefüllt, worin das Magnesiumchlorid zu einer krystallinischen Masse ($\text{MgCl}^2 + 6 \text{H}^2 \text{O}$) erstarrt. Es werden jährlich 6 bis 8000 Barrels nach England versendet.

Auch für die Zuckerfabrikation gewinnt, nach Scheiblers Versuchen, das Magnesiumchlorid als Klärungs- und Neutralisationsmittel, bei Verarbeitung des Zuckerrübensaftes, eine Bedeutung, die möglicherweise zu einem sehr bedeutenden Consum führen wird.

Zur Darstellung des Baryumchlorids, welches, nach de Haën, ein vortreffliches Mittel zur Reinigung des Speisewassers für Dampfkessel resp. zur Verhütung von Kesselsteinbildung sein soll, wird das Magnesiumchlorid ebenfalls (mit Schwerspath, Kalk und Kohle) verwendet. Die Gewinnung von Salzsäure aus dem Magnesiumchlorid ist jedoch wegen des billigen Preises der bei der Sodafabrikation entstehenden, nicht lohnend.

Wenn sich nun auch die Consumption des Magnesiumchlorids in Zukunft bedeutend zu steigern verspricht, so ist sie doch augenblicklich im Verhältniss zu den sich als Abfall ergebenden Massen, nur unbedeutend zu nennen, denn es bleiben immer noch jährlich ca. 100 Millionen Ko. Magnesiumchlorid unverwerthet. —

Auch mit der Darstellung der Borsäure aus dem Boracit (Stassfurtit) haben sich bis zum Jahre 1874 einige der Stassfurt-Leopoldshaller Fabriken beschäftigt, nach einem Verfahren von Korndorf, welches in einem Schlämmen des Materials zur Beseitigung der leicht löslichen und specifisch leichten Salze und schliesslich der Behandlung mit Salzsäure besteht. — Jetzt wird der Boracit als solcher an auswärtige Fabriken verkauft.

Die eigentlichen Abfälle der Kali-Industrie sind, nach den obigen Darlegungen, die Endlaugen von der Kaliumchloridkrystallisation, von der Kieseritwäsche und von der Glaubersalzkrystallisation.

Sie enthalten in der Hauptsache Magnesiumchlorid, ferner Natrium- und Kalium-Chlorid, Magnesium- und Calcium-Sulfat gelöst, führen als Schlamm Kieserit, Anhydrit und Mergel mit sich und fliessen direct oder indirect in die Bode. Zu ihnen gesellen sich noch die Effluvien der fiskalischen Salzschächte; aus dem Preuss. Schacht an der Hirtenwiese und in Stassfurt selbst, sowie aus der Anhalt. Saline in Leopoldshall, während aus dem Herzogl. Abraumsalzschatz kein Abfluss stattfindet. Die Herzogliche Saline lässt ihre Mutterlaugen ins Feld fliessen, wo sie theils im Boden versickern, theils in einem Graben oberhalb Stassfurt in die Bode gelangen; ausserdem liegen einige 100,000 Ko. werthloser Salze hinter genannter Saline aufgehäuft, welche durch Regen etc. ausgelaugt werden, welche Laugen wohl auch theilweise in die Bode gelangen. Nach annähernder Berechnung werden ca. 40% des zur Verarbeitung kommenden Abraumsalzes von den Fabriken als werthloser Abfall in den Endlaugen wieder ausgeworfen. Da in den letzten 6 Jahren durchschnittlich rund 450 Millionen Kilo von den beiden fiskalischen Salzschächten geförderte Abraumsalze in den Fabriken zur Verarbeitung gelangten, so würde sich darnach die in den Endlaugen durch die Abflussgräben der Fabriken in die Bode geführten wirklichen Abfälle auf durchschnittlich jährlich 180 Millionen Kilo berechnen.

Es würden seit 1861 bis incl. 1876 von den in dieser Zeit zur Verarbeitung gekommenen rund 4000 Millionen Ko. Abraumsalzen (in jährl. steigender Quantität) 1600 Millionen Ko. Abfallsalz in den Endlaugen der Bode zugeflossen sein, ohne die Abflüsse der fiskalischen Salzschächte, welche sich einer Berechnung entziehen.

Bei der am 27. September 1875 von Seiten der, im Anfang erwähnten, Commissionen erfolgten Entnahme von Bodewasserproben, wurden bei dem damals niedrigen Wasserstande, besonders in der Nähe der Stassfurter chem. Fabrik I und an der Eisenbahnbrücke, unterhalb der Fabrik von Townsend, bedeutende Ablagerungen von Kieserit, Anhydrit und Thon, constatirt, welche sich dicht unterhalb der Abflussgräben die-

ser Fabriken in Bänken bis mitten in das Bodebett hineinschoben.

Um bei der chemischen Untersuchung des Bodewassers genau den Grad der bei Stassfurt und Leopoldshall hinzugetretenen Verunreinigung constataren zu können, wurde die erste Wasserprobe oberhalb Stassfurt bei Löderburg, die übrigen dem Laufe der Bode folgend, bei Stassfurt und Leopoldshall und weiterhin bei Hohenerxleben und Neugattersleben, ferner Proben aus dem Stassfurter Mühlgraben und dem Leopoldshaller Grenzgraben entnommen.

Die Resultate dieser 13 Analysen sind nachstehend zusammengestellt und habe ich denselben, zur Vergleichung des Bodewassers oberhalb Stassfurt mit Elbwasser oberhalb Magdeburg, die Resultate einer von E. Reichardt 1870 gemachten Analyse, *) dieser letzteren beigefügt.

Die Resultate der Untersuchung von Probe 1 im Vergleich mit denen des Elbwassers ergeben, dass die Bode bereits oberhalb Stassfurt-Leopoldshall ungewöhnlich stark verunreinigt auftritt. Der kleine Fluss wird schon während seines Laufes bis an das Stassfurter Gebiet genöthigt, die Effluvien einer Anzahl von gewerblichen Anlagen aufzunehmen, welche sein Wasser in einen Zustand versetzen, der es zum Genuss nicht mehr tauglich erscheinen lässt. Aus den Resultaten der Analysen der übrigen Proben ergibt es sich deutlich, dass die Effluvien der fiskalischen Salzschächte und Kalifabriken, diesen Zustand bedeutend erhöhen und das

*) Aus Dr. E. Reichardt's „Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers.“ Jena 1872.

**) Die Probe 10 S. 316, welche unterhalb der Insel an der sog. Bullenwiese bei Leopoldshall ziemlich aus der Mitte des Flusses in der Meinung entnommen war, dass, nach der Vereinigung des Mühlgrabens mit der Bode, nunmehr auch eine vollständige Vermischung sämmtl. Effluvien stattgefunden habe, beweist in ihren analytischen Resultaten, im Vergleich mit denen von Probe 12, an der Hohenerxleber Brücke, dass diese Voraussetzung nicht richtig war. Ich habe später die Ueberzeugung gewonnen, dass die salzreiche Bode noch am jenseitigen Ufer, in dem tieferen Bette, träge dahinfloss, was, da die Probeziehung vom diesseitigen bewirkt wurde, nicht gesehen werden konnte.

Resultate der Analyse von 13, am 27. September 1875, der Bode entnommenen, unten näher bezeichneten Wasserproben. In 1000 Theilen

Probe No.	Nähere Bezeichnung.	Abdampf- rückstand.	Kalk.	Talkerde.	Schwefel- säure.	Chlor.	Alkali- chloride.	Organische Substanz u. Verlust.
1.	Elbwasser oberhalb Magdeburg nach einer Analyse von E. Reichardt im Novb. 1870	0,260	0,056	0,016	0,048	0,038		0,036
2.	Oberhalb Löderburg	0,850	0,166	0,014	0,196	0,213	0,311	0,108
3.	Unterhalb des Einflusses der Kohlen- schächte von Löderburg u. Börnicke	1,100	0,166	0,050	0,196	0,390	0,355	0,271
4.	Unterhalb des Einflussgrabens der Zim- mer'schen Fabrik	1,425	0,170	0,071	0,208	0,533	0,661	0,192
5.	Hinter den angebl. in der Bode befind- lichen Soolquellen	2,250	0,170	0,066	0,256	0,905	1,526	0,148
6.	Unterh. d. Fabr. früh. Forster & Grüneberg	5,400	0,23	0,400	0,470	2,840	3,800	0,040
7.	260 Schritt unterhalb des Einfl. des neuen Kgl. Salzschantes an der Hirtenwiese	72,110	0,612	1,231	1,120	42,240	69,825	0,430
8.	220 Schritt unterhalb der Fabrik von Leissler & Townsend	92,640	Spur	5,425	1,304	54,480	80,387	0,432
9.	Mühlgraben, oberhalb des alten Königl. Salzschantes	1,695	0,182	0,050	0,260	0,700	1,046	0,118
10.	Mühlgraben, unterhalb des alten Königl. Salzschantes	2,480	0,182	0,191	0,256	0,923	1,525	0,147
11.	Grenzgraben-Leopoldshall	47,750	0,075	6,550	1,128	25,550	29,252	1,253
12.	Leopoldshall, unterhalb der Insel*) an der Bullenwiese	4,000	0,200	0,251	0,408	1,562	2,295	0,5093
13.	An der Brücke in Hohen-Erxleben	7,600	0,278	0,580	0,655	3,905	5,326	0,310
13.	Am Wehr in Neugattersleben	3,550	0,205	0,203	0,384	1,633	1,971	0,478

*) S. vorige Seite **

Bodewasser in eine Lauge verwandeln, deren Eigenschaften sich über Hohenexleben und Neugattersleben hinaus geltend machen und wohl bis bei Nienburg in die Saale hinein erkennbar sein mögen. Dass dieser hohe Salzgehalt des Bodewassers dasselbe für die Anwohner auch zu solchen Verwendungen, zu denen es trotz der schon bei Löderburg nachgewiesenen Verunreinigungen, noch tauglich war, besonders aber für die mit dem Diffusionsverfahren arbeitende Zuckerfabrik in Hohenexleben, von Jahr zu Jahr unbrauchbarer macht, lässt sich begreifen.

Bei einer unpartheiischen Würdigung aller in Betracht kommenden Verhältnisse ergibt es sich, dass die Wasserproben bei einem niedrigen Wasserstande entnommen waren, dass die Bode in das Stassfurt-Leopoldshaller Gebiet schon in stark verunreinigtem Zustande eintritt, dass sie selbstverständlich auch schon vor dem Beginn der gesamten Salzindustrie dieser Orte, die gewerblichen und wirthschaftlichen Effluvien, so wie die, durch die geognostische Constitution des Untergrundes jener Gegend bedingten natürlichen salzigen Zuflüsse aufgenommen hat, dass durch die, nach dem Entstehen der genannten Industrie hinzugetretenen, Effluvien sich dieser Zustand, im Laufe der Jahre, für die Adjacenten bis zur Unerträglichkeit gesteigert hat. —

Es fragt sich nun, ob es möglich ist, die erwähnten Uebelstände zu beseitigen, d. h. den Einflüssen der Salzschächte und Kali-Fabriken in die Bode Einhalt zu gebieten, ohne der Rentabilität und Lebensfähigkeit einer mit den finanziellen Interessen beider Staaten, besonders aber Anhalts, so eng verknüpften Industrie irgend welchen Eintrag zu thun?

Ich habe vorhin nachgewiesen, dass die Effluvien der Fabriken (jedenfalls auch die der Salzschächte) augenblicklich vollständig werthlos sind, wesshalb sich eine Verarbeitung derselben zu trocknen Salzen als nutzlos und ein Aufspeichern

derselben, auch bei der bestimmten Aussicht auf künftige grössere Verwendung in der Technik, wegen der Leichtzerfliesslichkeit des Productes, als nicht ausführbar, und eine Ableitung nach der wasserreicheren Elbe, oder — wenn dies auf Widerstand stiesse — nach einem Salzsee des Binnenlandes oder dem Meere, wegen der kostspieligen Kanalbauten nicht ausführbar sein würde. Näher liegt die Ansammlung dieser Effluvien in einem See. Es würde diese Anlage auch sehr kostspielig sein und nur dann eine wirksame Abhülfe schaffen, wenn die bestimmt erwartete Steigerung im Verbrauch von Magnesiumchlorid wirklich eintritt. Es dürfte dann der Salzsee, wenn er von vornherein in entsprechender Grösse angelegt wird, für die mit jährlich spärlicherem Magnesiumchloridgehalt zufließenden Laugen ausreichen; wenn aber die Zukunft nicht die erwartete Steigerung des Magnesiumchloridverbrauches bringt, würde sich der Salzsee allmählig füllen und es müsste auch ihm ein Abfluss geschaffen werden.

Da sich aus allen diesen Erörterungen ergibt, dass zunächst eine anderweitige, als die bisherige Ableitung der Effluvien der Kali-Fabriken auf ungemeine Schwierigkeiten stösst und nur mit bedeutenden Kosten zu ermöglichen ist, — mit so hohen Kosten, dass die Einträglichkeit dieser Industrie sehr beeinträchtigt, wenn nicht ihre Lebensfähigkeit in Frage gestellt werden würde; — dass, auf der anderen Seite, die Beschwerden der unterhalb Stassfurt-Leopoldshall auf das Bodewasser angewiesenen Anwohner des Bodeflusses vollständig gerechtfertigt sind. So wird wohl nichts Anderes übrig bleiben, als den Kalifabriken den Abfluss ihrer Endlaugen in die Bode auch künftighin zu gestatten, die Beschäftigten aber bei Mitberücksichtigung der, ohne die Zuflüsse von Stassfurt-Leopoldshall schon recht bedeutenden, Verunreinigung der Bode, die Zuleitung guten Wassers zu empfehlen und ihnen dabei in finanzieller Beziehung, von Staatswegen, zu Hülfe zu kommen, wie dies bereits von Seiten der Anhaltischen Regierung, mit Genehmigung des Landtages, in einem dringenden Falle geschehen ist. —

Schliesslich möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass eine bedeutende Verminderung der Bode-Verunreinigung zu erzielen sein würde, wenn zunächst in den Preuss. Salzschächten zur Vermeidung von Laugenabflüssen, ähnliche Vorrichtungen getroffen würden, wie sie in dem Anhaltischen vorhanden sind. Ferner, wenn sämmtliche an der Bode gelegenen gewerblichen Anlagen in Betreff ihrer Effluvien controlirt würden, um auch hier eine Ermässigung oder Reinigung derselben zu erzielen, — die Kalifabriken aber angehalten würden, nur ihre klaren Endlaugen der Bode zuzuführen und durch passende Absatzbassins den Kieserit-, Anhydrit- und Thon-Schlamm zurückzuhalten, der, wie bereits früher constatirt wurde, sich in grösseren Ablagerungen im Bodebett vorfindet und nicht allein den Lauf des Bodewassers beeinträchtigt, sondern auch eine Quelle immer neuer Salzlaugebildung ist. Schliesslich, wenn eine — auch aus andern Gründen nöthig erscheinende — Regulirung des Bodebettes vorgenommen würde. —

Mittheilungen.

Von H. Landerer in Athen.

I. Das Trinkwasser in Griechenland.

Jeder Grieche, welcher im Auslande weilte, sehnt sich darnach, in der Heimath wieder ein gutes, reines, geruch- und geschmackloses Wasser zu trinken, frei von anderen Zusätzen, wie man sie hier und da in grossen Städten zu finden pflegt. Schon der Gedanke, dass zu einem solchen Wasser Verunreinigungen zufließen könnten, würde dem Griechen genügen, es zu verwerfen und Wein zu trinken.

Es finden sich in Griechenland alle Arten Trinkwasser, Fluss-, See-, Quell-, Gebirgswasser und Regenwasser, welches auf einigen Inseln in Cisternen gesammelt wird, so auf Santorin, Polino, Hydra, Spezia u. s. w. Die häufig durch Regen getrübten Flüsse Eurotas in Sparta, der Alpheios in Elis werden in grosse Thongefässe eingeschöpft und setzen hier nach wenigen Stunden die thonigen, erdigen Theile ab.

Der Orientale besitzt einen so feinen Geschmack für Wasser, dass derselbe ausreicht, um es zu sichten in hart und weich, und Verunreinigungen mit organischer Substanz, mit thierischen Resten u. dergl. dürfen nicht vorkommen. Würde in einen solchen Schöpf- oder Ziehbrunnen durch Zufall ein Thier hineinfallen, so hält dies der Grieche für ein Unglück, denn Niemand macht mehr Gebrauch davor und diese Kunde vererbt sich von Geschlecht zu Geschlecht. Der Brunnen ist nun unrein.

Regierung und Volk achten jedoch auch eifrig darauf, dass den Brunnen keinerlei oberer Ablauf zufließen kann und jede Verunreinigung wird nachdrücklich bestraft. Wo man in Cisternen Regenwasser sammelt, habe ich empfohlen, von Zeit zu Zeit etwas Kochsalz zuzusetzen und zu rühren, damit die Kohlensäure der Luft angezogen werde, was auch geschieht.

In der Nähe des Meeres sind die meisten Brunnen salzhaltig und für den Menschen unbrauchbar, daher nur für das Vieh zu verwenden, ja auf der Insel Antimyles leben Ziegen, wie Gensen, auf steilsten Gebirgen, und haben gar kein süßes Wasser, müssen also allein vom Meerwasser saufen.

II. Neue vulkanische Erhebung.

Gewiss ist Allen noch in Erinnerung, dass vor einigen Jahren 4 neue Inseln in dem Hafen der Insel Santorin aus dem Meeresgrunde gehoben wurden. Auf einer derselben bildete sich ein neuer Krater, welcher vulkanische Asche und centnerschwere Bomben u. dergl. in glühendem Zustande ausschleuderte, wodurch einige in der Nähe befindliche Schiffe sich entzündeten. Dieser Vulkan hörte vor 5 Jahren auf, und fing nach 2jähriger Ruhe wieder an, Feuer zu speien. Schon 35 Jahre vorher sagte ich diese Erhebungen voraus, da mir von einem Schiffer über das Aufsteigen solcher Hügel im Meere Mittheilung gemacht worden.

Jetzt wird abermals beobachtet, dass Felsen sich erheben, im Meeresgrunde zwischen dem Griechischen Festlande und der Insel St. Maura oder Leukas, im Ambrakischen

Meerbusen. Nach genauen Messungen ist das allmähliche Emporsteigen festgestellt worden und wird von einem in der Nähe stationirten Kriegsschiffe beobachtet. Es entsteigen jetzt schon von Zeit zu Zeit schweflige Dämpfe diesem untermeerischen Hügel und wird das nahe befindliche Wasser schon zu warmen Bädern mit Erfolg benutzt.

Phosphorescenz der Chininsalze.

Wird schwefelsaures Chinin auf einem Silberteller und untergelegtem Glanzpapier vorsichtig auf 40 — 50° R. erwärmt und sodann im Dunklen mit einem Glasstabe gerührt, so zeigt sich eine sehr schöne Phosphorescenz, die mehrere Minuten, bis zur Abkühlung, anhält. Baldriansaures Chinin zeigt diese Phosphorescenz schon ohne Erwärmen. Zerreibt man solche Krystalle in einem Mörser oder mehr stossweise drückend, so entsteht bei jedem Stosse ein phosphorisches Leuchten, wie ich schon vor mehreren Jahren beobachtete; jedoch scheint mir dies Verhalten mehr dasjenige Salz zu besitzen, welches aus der Säure, aus der Baldrianwurzel erhalten, bereitet wurde.

Als Verfälschung für Chin. valerianicum beobachtete ich in Griechenland Chin, muriatic. c. Ol. Valerianae oder auch Acid. valerianic. Chinin aceticum mit Baldrianöl gesättigt hat sehr grosse Aehnlichkeit mit Chin. valerianicum.

Ueber das Radiometer.

Von Dr. G. Vulpius, Apotheker des akademischen Krankenhauses in Heidelberg.

Noch immer beschäftigt sich die naturwissenschaftliche Welt mit dem Radiometer, jenem zierlichen Apparat, den wir nachgerade an jedem Schaufenster der Optiker und Mechaniker ausgestellt sehen und in welchem die vorübergehenden Laien das Perpetuum mobile realisirt zu erblicken wähnen. Neuerdings hat Bertin in den *Annal. de Chimie et de Physique*

übersichtlich zusammengestellt, was über genanntes Instrument geschrieben worden und welche Ansichten sich über dasselbe gebildet haben. In Nachfolgendem soll das Wesentliche seiner Arbeit wiedergegeben werden.

Schon seit mehreren Jahren ist W. Crookes bemüht, durch ebenso geistreich ersonnene wie sorgfältig ausgeführte Versuche die Existenz dessen zu beweisen, was er „mechanische Wirkung der Strahlung“ nennt. Seine erste Abhandlung über diesen Gegenstand datirt vom Jahr 1873 und trägt den Titel „Ueber die Wirkung der Wärme auf wägbare Stoffe. Nachfolgende Arbeiten über dieselbe Materie erschienen mit den Ueberschriften: „In Begleitung der Strahlung auftretende Anziehungen und Abstossungen“ und „Ueber die mechanische Wirkung des Lichts.“ Diese Abhandlungen enthalten zweierlei: einmal genau beobachtete und unbestreitbare Thatsachen und dann eine kühne und viel bestrittene Erklärung derselben.

Zu den Thatsachen! Wenn ein Körper in einer Glasröhre, die mit einer Pumpe in Verbindung steht, frei aufgehängt ist, so wird er von angenäherten heissen Körpern angezogen, wenn Luft in der Röhre ist, dagegen abgestossen, wenn man die Luft ausgepumpt hat. Daraus folgt, dass bei einem gewissen mittleren Druck gar keine Reaction stattfinden wird und diese Voraussetzung wird auch durch das Experiment bestätigt. Aber eigenthümlich muss es erscheinen, dass dieser kritische Punkt nicht für alle Körper derselbe ist, so dass man z. B. beobachten kann, wie in derselben Röhre bei richtig gewähltem innerem Drucke von der nemlichen Wärmequelle Hollundermark abgestossen, Platin dagegen angezogen wird.

Sehen wir ab von der Anziehung, welche in gewöhnlicher oder nur mässig verdünnter Luft sich äussert und welche Crookes auf die Rechnung von Luftströmungen schreibt, um uns nur mit der Abstossung zu beschäftigen, welche eintritt, sobald die Luftverdünnung bis zu einem gewissen Grade getrieben worden ist. Sie wird um so merklicher, je vollständigere Luftleere erreicht wurde, so dass in einem leeren

Raume, welcher nicht einmal mehr den electrischen Funken durchgehen lässt, die Abstossungsbewegungen mit grosser Energie stattfinden. Dass diese Bewegungen beim Beginne der Luftverdünnung ihren Grund ebenfalls noch in Luftströmungen haben können, begreift sich, dagegen giebt Crookes diesen Grund nicht mehr zu, sobald die Luftverdünnung einen hohen Grad, ein Maximum erreicht hat, er erblickt vielmehr nun in dieser Abstossung eine mechanische Wirkung der Licht- oder Wärmestrahlung. Trotz lebhaften Widerspruchs von Seiten mehrerer Physiker verfolgte er seine Untersuchungen von diesem Gesichtspunkte aus.

Die Abstossung in dem leeren Raume wird sowohl bei Anwendung dunkler, als auch leuchtender Wärmequellen hervorgerufen und doch existirt ein Unterschied zwischen Beiden. Die dunkle Wärme wirkt mit gleicher Intensität auf schwarze und weisse Oberflächen.

Anders die Lichtstrahlen: Diese stossen schwarze Flächen stärker ab, als weisse und polirte. Dieser Beobachtung ist das Radiometer entsprungen. Stellen wir uns ein Drehrad mit vier Armen vor, an deren Enden sich je ein kleines Plättchen befindet, dessen eine Seite polirt, die andere aber geschwärzt ist. Die gleichfarbigen Flächen aller vier Flügel sehen nach der nemlichen Seite hin und der ganze Apparat ist auf einer vertikal stehenden feinen Metallspitze in horizontaler Richtung drehbar. Sobald diese kleine Vorrichtung dem Lichte ausgesetzt wird, so werden die schwarzen Flächen mit grösserer Energie abgestossen, als die polirten weissen, und man sieht die vier Flügel mit wachsender Geschwindigkeit in der Richtung von der schwarzen zur weissen Fläche der Flügel sich drehen.

Das Crookes'sche Radiometer war ursprünglich nicht transportabel, da das Drehkreuz nach Art der Compassnadeln auf einer Spitze schwebte und bei dem leisesten Anstosse herunterfiel, ohne dass man es wieder hätte an die Stelle bringen können, weil ja der ganze Apparat geschlossen war. Geissler in Bonn hat diesem Uebelstande durch eine Umgestaltung des Instrumentes abgeholfen. Das Gefäss, in wel-

chem die Luftleere erzeugt wird, ist ein kräftiges Glasrohr, dessen oberer Theil zu einer geräumigen Kugel aufgeblasen ist. In dieser Kugel drehen sich windmühlenartig die vier Flügel und sind vor dem Herabfallen dadurch geschützt, dass die vier Arme, welche sie tragen, an einem kleinen Glasgestell befestigt sind, das von unten durch eine Metallspitze getragen und ebendadurch von unten her mit seinem oberen sich konisch verjüngenden Ende in der Oeffnung einer Glasröhre festgehalten wird, welche von der Mitte der oberen Kugelhälfte in diese herunterragt. Die Dimensionen des Apparats sind willkürlich, das Material der Flügel ebenfalls, wesentlich ist möglichste Luftleere. Meistens sind die Flügel aus dünnem Aluminiumblech angefertigt und bilden längliche an einer Ecke befestigte Vierecke. Der Physiker Weinhold hat mit neun verschiedenen Radiometern gearbeitet. Bei einem derselben waren die Flügel unter 45° geneigt; es verhielt sich wie die übrigen. Weinhold gelangte nur zu dem einzigen Schlusse, dass das Radiometer kein Photometer sei, wie Crookes gehofft hatte; denn zwei dieser Instrumente, welche bei schwacher aber gleicher Belichtung sehr verschiedene Drehungsgeschwindigkeiten zeigen, können sich bei starker Beleuchtung vollkommen gleich schnell drehen, ein Resultat, welches insofern nichts Ueberraschendes hat, als die Drehungsgeschwindigkeit ja nicht unendlich gross werden kann.

Ueber die Drehungsgeschwindigkeit eines von Crookes benutzten Radiometers giebt für verschiedene Lichtquellen die nachstehende Tabelle Auskunft:

Lichtquelle.	Entfernung in Metern.	Dauer einer Radiometer- drehung in Secunden.
1 Kerzenflamme	0,508	182
1 -	0,254	45
1 -	0,127	11
2 -	0,127	5
4 -	0,127	3
8 -	0,127	1,6
1 -	0,127 hinter grünem Glas	40
1 -	0,127 - blauem -	38

Lichtquelle.	Entfernung in Metern.	Dauer einer Radiometer- drehung in Secunden.
1 Kerzenflamme	0,127 hinter rothem Glas	28
1 -	0,127 - orangefarb. -	26
1 -	0,127 - gelbem -	21
Diffuses Licht		2
Sonnenlicht, gestrahltes, Morgens 10 Uhr	-	0,3
-	- Mittags 2 Uhr	0,25

Letztere Geschwindigkeit ist so gross, dass die einzelnen Flügel nicht mehr unterschieden werden können. Poggendorf hat auch mit dem Radiometer gearbeitet und constatirt, dass das Instrument nicht nur für Licht, sondern auch für dunkle Wärmestrahlen empfindlich ist. Die Flamme einer Kerze vermag es auch durch ein mattes und geschwärztes Glas hindurch zu beeinflussen. Es schien dem genannten Beobachter, als ob es zwei Arten von dunkeln Wärmestrahlen gebe: eine natürliche, welche nicht leuchtet, weil sie von einer Wärmequelle von niederer Temperatur ausgeht und eine andere, welche nicht leuchtet, weil sie ihr Licht beim Durchgang durch einen matten Körper verloren hat. Wärmestrahlen der letzteren Art setzen das Radiometer in Bewegung, erstere nicht.

Schon Crookes hatte wahrgenommen, dass die Wirkung des Lichtes auf das Radiometer vermindert wird, wenn man die Strahlen zuvor durch eine Alaunplatte gehen lässt, welche alle dunkeln Wärmestrahlen absorhirt, und hatte auf diese Art den Einfluss jener Art von Strahlen constatirt. Ferner hatte er Strahlenbündel durch eine Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff gehen lassen. Obgleich hierbei alle Lichtstrahlen verschluckt werden, so blieb doch eine sehr wahrnehmbare Reaction auf das Radiometer übrig, ein Beweis dafür, dass nicht nur die Licht- sondern auch die Wärmestrahlen es sind, welche die Drehung des Radiometers veranlassen. Umgekehrt reagiren Strahlen nicht mehr auf dieses Instrument, wenn sie zuvor eine genügend dicke Wasserschicht und dann erst die Jodlösung passirt haben, da bekanntlich Wasser die Wärmestrahlen nicht durchlässt, sondern absorhirt.

Unter diesen Umständen sieht man sich zu der Annahme genöthigt, dass das Radiometer wenigstens eben so sehr

durch Wärmestrahlen, wie durch Lichtstrahlen in Bewegung gesetzt wird. Für die Theorie ist dadurch das Problem nicht einfacher geworden, denn gestrahlte Wärme, wie gestrahltes Licht werden ja als Aetherschwingungen betrachtet und die Frage bleibt bestehen, wie es möglich sei, dass ponderable Materie durch Aetherschwingungen in Bewegung gesetzt werde. Crookes nahm keinen Anstand, die Bewegung seines Radiometers als die Aeusserung einer directen mechanischen Wirkung der Strahlung zu betrachten, sei es von Licht oder von Wärme. Bertin trägt Bedenken, sich dieser Auffassung anzuschliessen, da es ihm widerstrebt, anzunehmen, dass ein Körper, welcher Masse besitzt, von einem solchen in Bewegung gesetzt werde, welcher keine Masse hat. Und doch muss er auf der anderen Seite zugeben, dass er implicite diesem Glauben huldigt, wenn er mit allen Anderen davon spricht, dass die Wärme, d. h. Aetherschwingungen, die Körper ausdehne, also einen mechanischen Effect von ganz anderer Bedeutung hervorbringt, als er in der Drehung des Radiometers repräsentirt ist.

Bemerkt muss werden, dass Crookes nicht der Erste war, welcher die von Licht und Wärme geäusserte abstossende Kraft experimentell nachzuweisen bemüht war. Schon Fresnel beschreibt einen Apparat, bestehend aus zwei an Fäden in einer luftleeren Glasglocke aufgehängten sehr dünnen und leichten Scheibchen, welche, ursprünglich in Contact, alsbald bis auf 1 Ctm. Entfernung auseinander wichen, wenn man mittelst einer Sammellinse Strahlen auf sie richtete, und erst dann sich wieder näherten, wenn die Linse entfernt wurde. Indem Fresnel diese Erscheinung einer abstossenden Kraft der Wärme zuschreibt, spricht er die Hoffnung aus, dass andere Physiker diese Untersuchungen fortsetzen möchten, welche vielleicht eines Tages ein neues Licht auf das Wesen der Ausdehnung der Körper durch die Wärme werfen könnten.

Da man sich aber kaum entschliessen wird, das Vorhandensein einer neuen Kraft anzunehmen, solange man ohne dieselbe auskommen kann, so hat man versucht, die Radio-

meterbewegungen aus Strömungen der kleinen Luft- oder Dampfreste zu erklären, welche auch in dem sog. leeren Raume immer noch vorhanden sein werden. Neesen hat die Existenz dieser Strömungen nachgewiesen und ihre Wirkung studirt, allein seine Versuche passen nicht auf das Radiometer, einmal, weil er mit einer sehr unvollkommenen Leere operirte, und dann, weil er bald eine Anziehung, bald eine Abstossung constatirte, während Crookes constant das letztere Phänomen beobachtete. Poggendorf erklärt zwar, dass er so lange nicht auf die Annahme solcher Strömungen verzichten wird, bis ein Radiometer in einer bis zur Isolirung der Electricität vervollständigten Leere sich in Bewegung setzen wird, allein er übersieht, dass sowohl Crookes, als auch später Dewar und Tait einen so gut evacuirten Raum in der That benutzt haben, dass der electrische Funke denselben nicht mehr durchschlug, und dass sie gerade in diesem Raum ein Maximum der Drehungsgeschwindigkeit des Radiometers erreicht haben. So wie die Sache jetzt steht, können die vorausgesetzten Luftströmungen höchstens als eine Einwendung, aber nicht als eine Erklärung gelten. Ihr Einfluss ist nicht genügend aufgeklärt und man hat Mühe, überhaupt an einen solchen zu glauben, wenn man die Geschwindigkeit betrachtet, mit welcher die Radiometerdrehung eintritt. Man sollte denken, das Radiometer müsse zuerst Zeit haben, selbst erwärmt zu werden, bevor Luftströmungen entstehen können.

Professor Reynolds ist Einer der Ersten, welche sich gegen die Theorie von Crookes ausgesprochen haben. Er selbst hat nacheinander zwei Theorien aufgestellt. Die eine, basirt auf der Verdunstung einer dünnen Wasser- oder Quecksilberschicht auf den Flügeln des Radiometers, ist von Crookes widerlegt worden. Die andere scheint gegründeter und geistreicher zugleich, denn sie ruht auf einer unbestreitbaren Thatsache und auf einer schon lange von der Wissenschaft acceptirten Hypothese, nemlich auf der Thatsache, dass durch die auffallenden Wärmestrahlen die geschwärzten Flächen der Flügel des Radiometers mehr erwärmt werden, als die

hellen polirten, und dann auf der die Grundlage der Mechanik der Gase bildenden Hypothese, nach welcher man alle Gase betrachtet als bestehend aus Molecülen, welche sich in gerader Linie und nach allen Richtungen mit einer Geschwindigkeit bewegen, welche mit der Temperatur wächst. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend erscheint die Annahme von Luftströmungen oder Gasströmungen entbehrlich: der Radiometerballon enthält nur Gas im Gleichgewicht, dessen Molecüle die Flügel schlagen und zurückspringen, nachdem sie sich bei der Berührung mit den Flügeln erwärmt haben. Ihre Geschwindigkeit vermehrt sich also und es entsteht ein gewisser Rückstoss auf die Flügel, welcher stärker sein muss auf der schwarzen, als auf der hellen polirten Seite, weil eben die Gasmolecüle auf der ersteren Seite mehr, als auf der letzteren erwärmt haben, folglich ihre Geschwindigkeit auch auf jener mehr, als auf dieser erhöht worden ist. Wenn das Radiometer zuviel Luft enthält, so hindert deren Widerstand die Bewegung der Flügel, und man begreift, dass der Effect des Stosses der Gasmolecüle sich nur unter genügend schwachem Druck, also bei hinreichend verdünnter Luft bemerkbar machen kann. Auf diese Weise fände die Wärmeabstossung im sogenannten leeren Raum, sowie die Bewegung des Radiometers ihre Erklärung.

Auf das Gleiche kommt die von Fizeau gegebene Erklärung heraus, nach welcher die Bewegung des Radiometers herrühren soll von der unvermeidlichen Gegenwart einer kleinen Menge einer elastischen Flüssigkeit, deren der schwarzen Fläche benachbarte Schichten einen zum Anstossen der Flügel hinreichenden Tensionsüberschuss erreichen können.

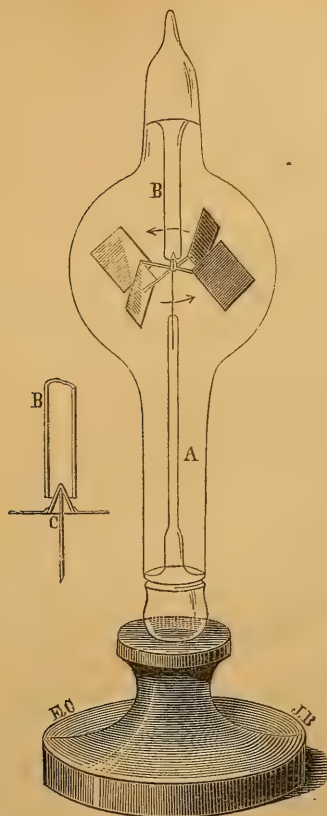
Crookes hat mit Hilfe einer Torsionswaage die Kraft gemessen, welche erforderlich ist, um die von einer in 15 Ctm. Entfernung aufgestellten Kerzenflamme belichteten Radiometerflügel in Ruhe zu erhalten, und er fand, dass dieselbe auf jeden Quadratcentimeter der Flügeloberfläche $\frac{1}{100}$ Millig. beträgt, also gleich $= \frac{1}{100\,000}$ des Atmosphärendrucks. Dewar und Tait gelangten zu einem doppelt so grossen Werthe bei der Benutzung von Magnesiumlicht. Immerhin sieht man

aus beiden Versuchen, dass die Kraft, um deren Erklärung es sich handelt, ausserordentlich klein sein muss.

Steney, welcher gleichfalls über das Radiometer geschrieben, denkt, dass es zur Erklärung eines so geringen Drucks keiner neuen Hypothese bedürfe. Die von ihm versuchte Erklärung ist eigentlich nur eine weitere Entwicklung der Auffassung von Reynolds, welche oben mitgetheilt wurde, doch hat er einige eigene Betrachtungsweisen hinzugefügt. Nach ihm theilt sich die Erwärmung der schwarzen Flügelflächen nicht der ganzen Menge des in der Glaskugel verbliebenen Luftrestes mit, sondern nur einer sehr schwachen Schicht. Nur in der Letzteren bewegen sich die Gasmoleküle mit einem ihrer Temperatur entsprechenden Ueberschuss von Geschwindigkeit. Ist etwas zu viel Luft im Radiometer, so verliert sich dieser Ueberschuss durch den Stoss der warmen Moleküle gegen die kalten. Zwar resultirt dadurch in der Masse immerhin eine gewisse Vermehrung des Drucks, allein dieser pflanzt sich auf beide Seiten der Flügel fort, welche ebendesswegen unbeweglich bleiben müssen. Anders im hinreichend luftverdünnten Raume. Hier wird die erwärmte Gaschicht ausgedehnter sein, das Druckgleichgewicht wird sich nicht herstellen und der Stoss der Gasmoleküle gegen die Flügel kann zur vollen Geltung kommen.

Interessante radiometrische Beobachtungen sind von E. Wartmann veröffentlicht worden. Ihm ist es gelungen, eine Rotation des Instruments in umgekehrter Richtung hervorzurufen, indem er die Strahlen auf die hellen polirten Flügelflächen richtete, die anderen dunkeln aber durch einen Schirm schützte. Auch vermochte er, einen Gleichgewichtszustand hervorzurufen und also das Instrument in Ruhe zu erhalten, indem er auf die beiden Seiten desselben Flügels Strahlen von verschiedener Intensität wirken liess. Mit der es umschliessenden Glaskugel in Wasser gebracht, verhält sich das Instrument bei gewöhnlicher Temperatur abgesehen von einer Abschwächung seiner Empfindlichkeit, wie in der Luft, wird dagegen von 60° an völlig unempfindlich. Durch Annäherung mit Electricität geladener Körper setzen sich die Flügel

gleichfalls in Bewegung, reagiren aber nicht auf Entladungen des Inductionsapparats.



Noch sind die Acten über die Erscheinungen, welche das Radiometer bietet, nicht geschlossen. Das Instrument selbst wird jetzt in hübscher Ausstattung und in einem Format dargestellt,*) welche dasselbe zur interessanten Salondecoration tauglich machen und erlauben, es auf einem kleinen Eckbrettchen aufzustellen, wo es in ganz anderer Weise anre-

*) Denjenigen, welchen keine näher gelegene Bezugsquelle zur Hand ist, diene zur Notiz, dass Mechanikus Jung in Heidelberg das Radiometer um billigen Preis liefert.

gend auf den Geist des denkenden Beschauers wirken wird, wie die theuern Nippsachen, mit denen wir unsere Zimmer auszuschmücken gewohnt sind und vor denen das Radiometer auch noch den Vorzug einer relativen Billigkeit voraus hat.

Ueber Aräometer und Mohr'sche Waagen.

Von G. Westphal, Mechaniker in Celle.

Dr. B. Hirsch entscheidet sich in einem Aufsatz des Archivs für Pharmacie über die gebräuchlichsten Aräometer für die Senkspindeln und zwar für ein im Wesentlichen der Wittstock'schen Spindel gleiches System von drei, dem Gewicht nach, verschiedenen Spindeln. (Archiv Bd. IX. Heft 2. 1876.).

Die mit dem Gebrauch der Spindeln verbundenen Nachtheile haben mich schon vor Jahren zur Ausführung von Modificationen der Mohr'schen Waage veranlasst, die auch Dr. Hirsch bespricht, an dem Mohr'schen Prinzip aber und dessen Anwendung auch bei meinen Waagen so vielerlei Mängel hervorhebt, dass er sich trotz mancher von ihm selbst anerkannten Vorzüge desselben für das System der Senkspindeln ausspricht.

Ich verkenne nicht, dass seine Anwendung dreier verschieden schwerer Spindeln mit dem angegebenen Gewicht, sein sog. Normal-Aräometer, vor der bisherigen Anwendung von Senkspindeln entschiedene Vorzüge hat, aber den Vorzug eines einzigen Senkkörpers mit constantem Volum scheint mir sein Normal-Aräometer doch keineswegs aufzuheben.

Dr. Hirsch's Ausstellungen an der Art, wie ich das Mohr'sche Prinzip in meinen Waagen zur Anwendung bringe, sind entweder unerheblich oder beruhen auf einer gewissen Voreingenommenheit für die Spindeln. Ich werde daher versuchen in Folgendem die in jenem Artikel aufgeführten Einwendungen zu entkräften, respect. auf das richtige Maass zurück zu führen.

Was zunächst meine Abänderung der Mohr'schen Waage betrifft, so ist die Abänderung des gleicharmigen Balkens in einen ungleicharmigen an und für sich unwesentlicher Natur, die Hauptsache bleibt, dass durch die genaue Aufhängung der Reitergewichte in der Achsenlinie der Verrückung des Schwerpunktes vorgebeugt wurde, die bei einer Aufhängung der Gewichte an einer oberhalb der Achsenlinie gelegenen Kante unvermeidlich war und sofort erhebliche Differenzen veranlasste, sobald das Aufhängungsgewicht nicht wie bei den Analysenwaagen verschwindend klein gegen das Gewicht des Balkens ist.

Die in verschiedenen Nummern erwähnten Mängel sind pag. 117:

ad 1. „Saure Dämpfe können wichtige Theile des Instruments beschädigen.“ Um dies zu verhüten sind bei den besten Waagen Balken, Reitergewichte und Stahltheile, bei den geringeren nur die beiden letzten durch starke Vergoldung geschützt. Sollte der Platindraht wirklich beschädigt werden, und diese Beschädigung würde sogleich durch aufgehobene Balance augenfällig werden, so könnte derselbe leicht und ohne grosse Kosten ersetzt werden. Ein Reservedraht ist ja ohnehin jedem Instrumente beigegeben.

ad 3. Das Fehlen einer Marke, bis zu welcher die Einsenkung des Körpers geschehen muss (statt dessen die Gebrauchsanweisung nur vorschreibt, dass ein der Zusammendrehung gleich langes Stück einfachen Drahtes eintaucht) wird Niemanden, der nur einigermaassen mit Aufmerksamkeit das Instrument behandelt, zu Fehlern führen können, da der Versuch zeigt, welch geringe Differenz ein Versenken des Körpers selbst um einen ganzen Centimeter unter den für das Instrument normirten Punkt verursacht.

So ist z. B. bei Alkohol vom spec. Gew. 0,8162 die Angabe bei Versenkung um 1 Ctm. tiefer 0,8164. Bei Glycerin vom spec. Gew. = 1,191 bei Versenkung um 1 Ctm. tiefer = 1,192.

Waagen mit kleinem Thermometerkörper von 5 g. Gewicht, Dicke des Aufhängungsdrahtes = 0,05 Mm., wie sie in den

chemischen Laboratorien allenthalben verwandt werden, ergeben selbst bei 2 Ctm. Einsenkungsdifferenz in Glycerin nur Abweichungen innerhalb der 4 Decimale und ich wage zu behaupten, dass unachtsame Abweichungen von der oben normirten Einsenkungstiefe des feinen Platindrahtes kaum zu so grossen Beobachtungsfehlern führen, als die durch Adhäsion oder Depression der Flüssigkeiten an dem Glashalse der Spindeln erschwerte Beobachtung einer Marke im Niveau der Flüssigkeit. So viel geringer ist die Volum-Veränderung des Senkkörpers durch ein kleines Stück Draht, als die Volum-Veränderung der Spindel durch ein mehr eingetauchtes Halsstück, das doch nicht so verschwindend klein im Verhältniss zur Spindel ist.

Obschon nun die tiefere Einsenkung um 1 Ctm., also einer Grösse, die ohne besondere Aufmerksamkeit und Routine zu beobachten möglich ist, in den meisten Fällen einen zu beachtenden Fehler nicht herbeiführen kann, so ist doch durch eine einmalige Bestimmung eine genaue Markirung möglich auf folgende Weise.

Man hänge den Thermometerkörper an den Balken der aufgestellten Waage, tauche ihn in das mit möglichst wenig Wasser gefüllte Senkgefäss, bringe die Waage zum Einspielen, indem man zugleich die Höhe der Wassersäule so normirt, dass der Senkkörper beim Einspielen nicht den Boden berührt und der Draht um eine der Drahtdrehung gleichlanges Stück tiefer eintaucht, wie die Oberfläche.

Markirt man jetzt die Höhe des Wassers, nach dem Herausnehmen des Körpers, durch einem Feilstrich an dem Senkgefäss und zugleich die Stativstange am Ende des Ausziehrohres, so hat man mit diesen Marken ein für alle Mal obengenannte Fehlerquelle auf ein Minimum zurückgeführt, vorausgesetzt, dass der Fuss des Senkgefässes und der Waage in einerlei horizontalen Ebene stehen.

Das Reinigen der Senkkörper ist wohl genau betrachtet dasselbe, wie das Reinigen einer Senkspindel und dürfte um so weniger Schwierigkeiten haben, da bei den in der Pharmacie vorkommenden Flüssigkeiten, auf die doch besonders

hingewiesen wird, keine sind, die sich nicht durch Aether, Alkohol oder Aetzlauge resp. Wasserspülung entfernen liessen, so dass also kein mechanisches Abreiben des Drahtes, sondern nur ein Andrücken eines weichen Leinwandläppchens erforderlich ist, was die Gefahr des Zerreißens ausschliesst.

Die unter 6. der Construction geltenden Bemerkungen: dass die Waage genau, empfindlich, richtig eingetheilt sein müsse, dass die Reiter das richtige Gewicht haben müssen etc., sind selbstverständliche Erfordernisse und bedingen, wie bei allen Aräometern von constantem Volum, die ja auch von richtigem Gewicht sein müssen, den Gebrauch.

Hierher gehören auch die unter 8. aufgeführten Mängel, z. B. dass der Verlust eines Theiles, wie des Waagebalkens, des Senkkörpers, eines Gewichts oder Platindrahtes das ganze Instrument dauernd unbrauchbar mache.

Zerbricht eine Senkspindel des sogenannten Normal-Aräometers, so hört damit die Brauchbarkeit ebenfalls auf, und das Eine wird nicht leichter vorkommen, als das Andere.

Von meinen Waagen ist eine jede mit fortlaufender Nummer versehen und alle für Herstellung einzelner Theile nöthigen Bemerkungen sind registirt, so dass bei Angabe der Nummer der Waage jedes verloren gegangene Gewicht, Draht etc. wieder hergestellt werden kann, ohne dass die Einsendung des ganzen Instruments erforderlich wäre. Bei den neueren Waagen kann auch, soweit die Notizen zurückreichen, selbst ein neuer genau passender Senkkörper mit Gewicht nachgeliefert werden.

Ganz anders liegt aber die Sache in Betreff der unter 7 aufgeführten Prüfung des Instruments. Es heisst an dieser Stelle:

„Die Prüfung des Instrumentes ist bei seiner complicirten Construction eine sehr umständliche und zeitraubende Arbeit, zu welcher die in jeder Apotheke und in jedem Laboratorium vorhandenen Hilfsmittel durchaus nicht ausreichen etc.“

In Wahrheit bedarf es weder eines Laboratoriums noch irgend eines anderen Hilfsmittels,

als der Waage nebst ihren Reitergewichten selbst, um hier in jeder Beziehung auf das Genaueste die Eintheilung des Balkens durch die Gewichte und die Uebereinstimmung dieser unter sich prüfen zu können, nemlich also:

Stellt man die Waage auf einen beliebigen Tisch und hängt den Senkkörper an dem Endhaken der Achse auf, so wird der Balken in der horizontalen Lage zur Ruhe kommen. Steht die Stativspitze der Balkenspitze noch nicht genau gegenüber, so hebt oder senkt man die Stativspitze durch Unterlegen eines Papierblattes an einer Seite des Fusses in der Balkenrichtung, wenn man nicht einen Fuss mit Stell-schrauben hat, bis beide Spitzen einander genau gegenüberstehen.

Dies ist die normale Aufstellung der Waage, die bei den nachfolgenden Wägungen beibehalten wird. Senkt man jetzt den Körper in Wasser von $+ 15^{\circ}$ C. als Normal-Temperatur bis zu dem oben genannten, ausserordentlich leicht zu normirenden Punkte ein, so wird durch das verdrängte Wasservolum das Gleichgewicht aufgehoben und erst dann wieder hergestellt, wenn man den grössten Reiter A mit in den Haken hängt.

Das Experiment beweist, dass der Reiter A gleich dem Gewicht des durch den Senkkörper verdrängten Wassers ist. Ein zweiter Reiter A^1 zeigt ganz dasselbe, ist mithin dem ersten an Gewicht gleich. Mit diesen beiden als gleich schwer erkannten Reitern A und A^1 lässt sich nun zweitens die Richtigkeit der Eintheilung des Balkens aufs Einfachste und Schärfste also prüfen, respect. erkennen:

Man hänge A auf 9, A^1 auf 1; dann A auf 8, A^1 auf 2; A auf 7, A^1 auf 3; A auf 6, A^1 auf 4; endlich beide auf 5: in allen Fällen soll das Gleichgewicht der vorigen Aufhängung von A und A^1 in 10 erhalten bleiben, wenn die Theilung richtig ist; und umgekehrt, die Theilung ist richtig, wenn der Versuch die Erhaltung des Gleichgewichts zeigt; wie unmittelbar aus der Gleichheit der statischen Momente in

allen Fällen der Aufhängung der gleichen Gewichte A und A¹ folgt.

Hat man nun so die Richtigkeit der Eintheilung des Waagebalkens erkannt, so ist ebenso einfach, drittens die Richtigkeit des Gewichtsverhältnisses der Reiter B und C d. h. $B = \frac{1}{10} A$ und $C = \frac{1}{10} B = \frac{1}{100} A$ in verschiedenster Weise zu prüfen.

Man hänge zu dem Zwecke A auf 9 und B auf 10, so wird die Gleichgewichtslage wieder hergestellt und damit $B = \frac{1}{10} A$ sein, was zum Ueberfluss auch noch so erkannt werden könnte, dass man nach Abnahme von B A¹ auf 1 hängt.

Auf ganz gleiche Weise prüft man $C = \frac{1}{10} B$. Man hängt also A und B auf 9 und C auf 10. Bleibt das Gleichgewicht erhalten, so ist $C = \frac{1}{10} B$.

Ich muss die Prüfung für unbedingt leichter und schärfer halten, als die Prüfung des Normal-Aräometers in Beziehung auf seine Spindeln, denn diese ist nur mit Hilfsapparaten z. B. einer feinen Analysenwaage und eines genauen Gewichtsatzes ausführbar. Diese sind bekanntlich nicht allzu häufig in Besitz von Apothekern und erfordern die Wägungen damit in solchen Fällen eine scharfe Beobachtung der physikalischen Umstände, wenn sie überhaupt Anspruch auf Genauigkeit machen sollen.

Ich brauche wohl kaum zu versichern, dass meine Waagen, von denen nahezu 600 in Händen von Fachleuten sich befinden, diese Prüfung bestehen und in Folge meiner für diesen Zweck besonders hergestellten Theil- und Beobachtungsinstrumente bestehen müssen.

Wenn sie nun in dieser Beziehung der Anerkennung werth sind, die ihnen auch Dr. Hirsch nicht versagt und die ihnen von vielen Autoritäten der Wissenschaft gezollt ist, so glaube ich zuversichtlich, dass sie sowohl hinsichtlich ihrer bequemen Handhabung, als aber namentlich durch die wahrhaft plastische Darstellung der 3 Decimalen durch die 3 Reitergewichte an den verschiedenen Stellen des Hebelarmes keiner andern spec. Gewichtswaage, auch nicht dem sogenann-

ten Normal-Aräometer, in irgend einer Weise nachstehen, wohl aber mancherlei Vorzüge vor demselben haben, unter denen die Anwendbarkeit bei geringen Quantitäten Flüssigkeit, wie der grösstmögliche Grad von Empfindlichkeit, nicht zu den unerheblichsten gehört. —

Nachschrift von E. Reichardt.

Ueber die Art, das specifische Gewicht von Flüssigkeiten zu bestimmen, kann man leicht verschiedener Meinung sein, namentlich bei der Handhabung von Instrumenten, an welche man sich leicht gewöhnt und sie desshalb für geeigneter hält. Die genaueste Bestimmung ist und bleibt der Vergleich mit Wasser in einem Glase, aber um diese genaueste Ermittlung auszuführen, bedarf es ebenso auch der feinsten analytischen Waagen, so dass auch hier die grössere oder geringere Genauigkeit von der Feinheit der Instrumente und der Fertigkeit der Wiegenden abhängt.

Die aräometrischen Senkwaagen erhalten ihre grösste Genauigkeit in der That in den sog. Gewichtsaräometern, welche durch Auflegen von Gewichten bis auf einen bestimmten Punkt in eine Flüssigkeit eingetaucht werden, und gewiss ist die von Hirsch beschriebene Einrichtung der 3 Spindeln auch hier nur angemessen und gestattet einen hohen Grad von Genauigkeit.

Nichtsdestoweniger möchte ich aber den von G. Westphal in Celle jetzt gefertigten specifischen Gewichtswaagen nach Mohr mindestens denselben Standpunkt in Betreff der Genauigkeit und leichten Handhabung einräumen. Die Westphal'schen Waagen sind so sachkundig gebaut, besitzen einen so ruhigen, gleichmässigen Gang, wie man denselben nur bei den feinsten analytischen Waagen sonst gewohnt ist. Ich probirte die grosse und kleinere Waage. Das specifische Gewicht einer alkoholischen Flüssigkeit war bei gleicher Temperatur auf der feinsten analytischen Waage im Probeglas ge-

wogen 0,8904, auf der Waage von Westphal 0,8905, d. h. die letzte vierte Decimale wurde möglichst durch Zwischenstellung des für die dritte Decimale geltenden Reiters gesucht und konnte nicht so genau gestellt werden, da man gerade vor 1 sich befand. Dies geschah mit der grossen Waage.

Bei der kleinen Waage wurde dieselbe Genauigkeit erhalten. Gewogen in dem Probeglas betrug das specif. Gew. 0,8974, mit der kleinen Westphal'schen Waage 0,8975, d. h. letzte vierte Stelle wieder durch Zwischenstellung des Reiters annähernd erkundet. So viel ergab sich stets, dass bei einer Wägung, abgesehen von Temperaturschwankungen, welche aber die Westphal'sche Waage mit dem, gleichzeitig Thermometer seienden, Senkkörper sofort angiebt, ein Irrthum um 1 Stelle in der dritten Decimale unmöglich sei und selbst weniger geübte Hände dieses genaue Ergebniss erhalten.

In Beziehung auf Senkwaagen nach dem sog. Mohr'schen Principe sind bestimmt die Erzeugnisse Westphals als die ausgezeichnetsten hinzustellen.

Untersuchungen von Nahrungsmitteln.

Von E. Reichardt.

Mit Talg verfälschte Butter.

Die Frage über künstliche Bereitung der Butter wurde in einem früheren Hefte dieser Zeitschrift (d. B. S. 146) sehr dankenswerth von Dr. Godeffroy behandelt und namentlich auch daselbst hervorgehoben, dass vom chemisch-physiologischen Standpunkte aus nicht einmal etwas gegen diese „Kunstbutter“ einzuwenden sei. Wenn diese Fettgemische von Geschmack gut und in der Bedeutung als Nahrungsmittel das Butterfett zu ersetzen im Stande sind, so wird den Käufern ein billigeres, bei weniger Vorsicht gleich bleibendes Fett dargeboten, dessen Verwendung sich wohl bald ausbreiten dürfte.

Anders gestaltet sich die Frage, wenn Kunstbutter für die gewöhnliche Kuhbutter geboten wird, d. h. unter diesem Namen verkauft, und ebenso verwerflich ist es natürlich, der Kuhbutter billigere Fette zuzufügen, um so unter falschem Namen ein künstliches Gemisch der beliebten und bekannten Nahrung zu substituiren. Diese Fälschung oder Vermischung mit fremden Fetten ist es, welche dem Chemiker oft nahe gelegt wird, zu erforschen und Hülfe zu leisten behufs der Entdeckung und Bestrafung des Betrugs.

Betrachtet man die Zusammensetzung eines beliebigen Fettes, so sind alle die hier in Betracht kommenden wirklichen Fette Glyceride, d. h. Glycerin ist die vorwaltende Basis der als Salze gedachten Fettsubstanzen. Die Fettsäuren dagegen unterscheiden sich wesentlich durch Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt und überträgt sich dieses Verhalten auch auf die Fette selbst, d. h. auf die chemischen Verbindungen der Fettsäuren und des Glycerin's. Dass hierbei von der elementaren Zusammensetzung vorläufig abgesehen wird, ist wohl begreiflich, jedoch unterscheiden sich auch hier die Fettsäuren durch den geringeren oder höheren Gehalt an C.

Ausser diesen Hauptbestandtheilen finden sich in jedem der natürlich vorkommenden Fette noch kleine Mengen von oft Glyceriden, oft Verbindungen anderer, Alkohol ähnlicher Körper, welche sich durch besonderen Geruch oder Geschmack auszeichnen und zur äusserlichen Erkennung des bestimmten Fettes Anhalt versprechen. Die in diesen Nebenbestandtheilen auftretenden Fettsäuren sind meistens flüchtig und können durch Zusatz von starken Säuren, wie Schwefelsäure, in Freiheit gesetzt werden, wo sie dann mit dem eigenthümlichen Geruche auftreten. Deshalb ist bei der Prüfung der Fette ein Zusatz von concentrirter Schwefelsäure empfohlen worden; entweder sofort oder nach schwachem Erwärmen tritt dann der eigenthümliche Fett- oder thierische Geruch auf. Es mag jedoch bemerkt werden, dass viele von diesen Riechstoffen noch gar nicht näher erkannt wurden, weil sie in zu kleinen Mengen vorhanden sind, ihr Verhalten berechtigt aber dazu, dieselbe als flüchtige Fettsäuren anzusehen und jedenfalls dient

ihre Gegenwart bei den Fetten ebenso zur Kennzeichnung, wie z. B. bei den Blutarten, wo die ganz gleiche Reaction zur Nachweisung gebraucht wird.

So werthvoll diese in oft kleinsten Mengen vorkommenden Nebenbestandtheile der Fette sein können, so lassen sich dieselben meistens leicht entfernen, durch wiederholtes Kneten mit Wasser, warm und kalt, Zusatz von wenig Soda, Einwirkung von Milch und letztere giebt sogar die eigenen Stoffe des Butterfettes mit ab, wesshalb das Kneten mit Milch, wie Godeffroy gleichfalls angiebt, zur Nachahmung der Butter durch andere Fette benutzt wird. Hat man nun ein Buttergemisch, so ist bei einigermaassen achtsamer Darstellung der eigenthümliche Geruch des zugesetzten Fettes nicht mehr zu erkennen, weil gleichzeitig und vorwaltend das Butterfett mit vorhanden ist, noch weniger kann die Probe entscheiden, wenn die Butter schon etwas ranzig geworden.

Es ist schliesslich wohl ganz gerechtfertigt, einfache, leicht erkennbare Proben zu suchen, wie es wiederholt auch bei Butter schon versucht worden ist, jedoch ist stets zu warnen, zu viel Gewicht darauf zu legen, um nicht etwa ungerechtfertigte Urtheile zu fällen. Hier bei der Prüfung von Fetten gestaltet sich die Sachlage aber noch schwieriger, weil nach längst erkannter Erfahrung Fettgemische sich sehr anders verhalten, als die einzelnen Fette für sich, oder die durch Rechnung festgestellten Schmelzpunkte von Gemischen es andeuten; ganz ähnlich wie bei den Metalllegirungen.

Sieht man die Literatur über Butteruntersuchungen durch, so findet man nur in den letzten Jahren einige Andeutungen; früher wird kaum etwas davon erwähnt oder nur äusserst selten auf das Gemenge von anderen Fetten eingegangen.

Geruch und Geschmack. Bei guter, frischer Butter verlangt man den bekannten angenehmen Geschmack und eine bestimmte Geruchlosigkeit, bei näherer Prüfung findet man jedoch jederzeit den geringen, gleichfalls angenehmen Geruch der Milch, oder von frischer saurer Milch. Da bei einigermaassen längerer Einwirkung der Luft und namentlich bei mehr wasserhaltender und salzarmer Butter Buttersäure frei

wird und den höchst unangenehmen Geruch wie Geschmack im freien Zustande besitzt, so ist das Ranzigwerden der Butter leicht zu beobachten. Ranzige Butter widersteht dem Genusse, jedoch kann die chemische Veränderung leicht nur eine sehr unbedeutende sein, wesshalb die Entfernung der in Wasser löslichen ranzigen Theile oft wieder eine brauchbare Nahrung verspricht.

Einfaches Auskneten der Butter mit kaltem Wasser oder Auskochen und Scheiden der oben nach dem Erkalten erstarrenden Butter reinigt derartig im Verderben begriffene Fette sehr bedeutend, noch besser und leicht vollständig, wenn man vorher durch Zusatz von wenig kohlensaurem Natron die freigewordenen Fettsäuren bindet und so sie leichter entfernbarmacht.

Uebrigens muss bemerkt werden, dass auch die reinste Butter sehr verschiedenen Geschmack und Geruch besitzen kann, abhängig von dem Futter; so berichtet Landerer, dass in Griechenland wohlschmeckende Butter durch den Genuss von Thymian erzielt werde, jedoch tritt die Verschiedenheit auch bei uns sehr stark auf, bei frischem und trockenem Futter und besonderen Futterkräutern. Die Butter nimmt auch leicht Geschmack gebende Stoffe auf, so bei Zusatz von Ziegenmilch die eigenthümlichen Stoffe derselben. Ebenso wird der Buttergeschmack anderen Fetten (siehe Godffroy, Kunstbutter) durch Kneten in Milch oder Buttermilch mitgetheilt.

Farbe. Die natürliche Farbe der Butter schwankt zwischen gelblichweiss bis rothgelb und hängt sowohl von der Art der Thiere ab, wie wiederum von dem Futter. Sehr häufig werden künstliche Färbemittel gebraucht, um eine intensivere Farbe zu ertheilen. Als unschädlich dürfte das Kneten mit dem Saft der rothen Möhre oder kleinen Mengen von rother Rübe gelten, ebenso mit den Blüthen von Calendula; nicht gerade geschmackentsprechend ist der sehr beliebte Zusatz von Orlean. Derselbe wird erst mit geringen Mengen Butter gekocht (Schacht, Casper's Vierteljahresschrift. Bd. 2. Hft. 2; Arch. der Pharm. 1853. Bd. 75. S. 193 u. f.)

und dieses intensiv gefärbte Fett dann zur Färbung der Butter verwendet. In Holstein sah ich bei Butterhändlern fast roth gefärbte, ausserdem aber reine Butter, welche so nach fremden Ländern geführt wurde, je nach dem Verlangen gefärbt.

Die Nachweisung dieser Farbstoffe geschieht meist durch Behandeln der Butter mit starkem Alkohol, welcher den Farbstoff löst; man würde auch Amylalkohol, Chloroform u. s. w. verwenden können, je nach dem betreffenden Farbstoff.

Flückiger fand früher (Schweiz. Zeitschr. f. Pharm. 1858. 4; Arch. der Pharm. 1858. Bd. 95. S. 360) einmal als Farbmittel ein wahrscheinlich mit Orlean gefärbtes Fett, gleichzeitig Chromblei enthaltend.

Weniger häufig werden, statt Orlean, Safran oder Curcuma zur Färbung benutzt, weil diese einen eigenthümlichen Geschmack der Butter ertheilen.

Salz. Verschieden nach dem örtlichen Verlangen wird der Butter Kochsalz zugefügt oder auch nicht — ungesalzene Butter. Uebrigens verstärkt das Salz die Haltbarkeit der Butter auch bei etwas mehr Wassergehalt; gewöhnlich sollen 2 Procent Salz durch Einkneten eingeführt werden. Schacht (w. o.) fand bei 8 verschiedenen Sorten reiner Butter des Berliner Handels 0,57—6,00 Proc. Chlornatrium. Bei den guten Essbutterarten giebt Schacht einen mittleren Gehalt von 1—3 Proc. Kochsalz an, bei den billigeren 2—12 $\frac{1}{2}$ Proc. Oefters wird jedoch, nach demselben Autor, der Versandtbutter mehr Salz zugefügt, der Haltbarkeit wegen, namentlich bei gelinder Witterung, welches dann der Kleinhändler wieder durch Kneten mit Wasser zu beseitigen sucht.

Die Bestimmung des Kochsalzes geschieht am Besten dadurch, dass man eine bestimmte Menge Butter (10 g.) mit der 3—4fachen Menge Wasser bis zum Kochen erwärmt und durch Schütteln bewegt, sodann lässt man erkalten, wenn nöthig durch Einsetzen in kaltes Wasser, wodurch das Butterfett obenauf erstarrt. Durchlöchert man endlich das letztere, so kann man die Salzlösung abgiessen und nach-

spülen, wenn nöthig filtriren. Durch Eindunsten und scharfes Trocknen wird sofort die Menge des Salzes erhalten; zerreibt man hierbei die Salzkrystalle, so entweicht das Wasser bei $110 - 120^{\circ}$ bis auf ganz geringfügige Mengen. Unter Umständen könnte auch die Bestimmung des Chlors zur Ermittlung des Salzgehaltes dienen.

Feste, fremde Zusätze. Hier werden als beobachtet angeführt: Kreide, Gyps, Zinkoxyd, auch sogar Kupferoxyd (?), Stärkmehl, wahrscheinlich würde auch neuerer Zeit der vielbesprochene Schwerspath kommen können.

Scheidet man die Butter, wie oben, durch heisses Wasser, so gelangen alle diese festen Substanzen in das unten bleibende Wasser, trüben dasselbe und setzen sich schliesslich ab, sodass man die Kochsalz haltende wässrige Flüssigkeit abgiessen oder abfiltriren kann, nachdem man das erhärtete Fett entfernt und einige Mal mit Wasser abgespült hat.

Hierbei kann das specifisch leichtere Stärkmehl durch vorsichtiges Abschlämmen von erdigen oder mineralischen Stoffen getrennt werden. Die weiteren Prüfungen sind die gewöhnlichen Reactionen auf Stärke, kohlen sauren oder schwefelsauren Kalk u. s. w.

Noch empfehlenswerther ist jedoch die Lösung des Butterfettes in hinreichend Aether, wobei sich die wässrigen Theile von selbst scheiden und die festen fremden Zusätze durch Abfiltriren der ätherischen Lösung und Auswaschen mit Aether, dann mit Wasser, um Kochsalz zu entfernen, leicht und genau auf gewogenem Filter gesammelt werden können.

Bei der Prüfung auf Stärke ist die Jodreaction jedenfalls nicht direct auf die Butter zu führen, da das Fett leicht die Stärkekörner so umschliesst, dass die Färbung nicht eintreten kann. Erst nach der Trennung des Fettes können die Untersuchungen auf feste Zusätze stattfinden.

Käse. Derselbe scheint mehr bei ungenügender Reinigung in kleinen Mengen der Butter zu bleiben und kann natürlich ebenso durch Aether von dem Fette geschieden und bestimmt werden. Gewöhnlich findet man keine bemerkens-

werthen Mengen. Butter, welche derartig ungenügend von der Buttermilch gereinigt war, ist übrigens auch leichter dem Verderben ausgesetzt. Die Mengen von Käsestoff betragen meist nur Bruchtheile eines Procentes (0,2 — 0,5).

Wasser. Je weniger Wasser die Butter enthält, je besser ist dieselbe haltbar, wesshalb man sie neuerdings in Amerika sogar möglichst wasserfrei darzustellen sucht, die reine Schmelzbutter ist durch Schmelzen von Wasser befreites Butterfett. Das Wasser kommt bei der Darstellung der Butter durch das Kneten der letzteren in Wasser mechanisch herein, wird aber auch durch das Salz zurückgehalten und bei Steigerung desselben in weit grösserer Menge.

Schacht fand bei Berliner besten Buttersorten 1,25 bis 9,0 Proc. Wasser, Moser (Oestr. landwirthsch. Wochenbl. 1875. 7) bei frisch dargestellter reinsten Butter 15 bis 20 Proc. und Schacht wiederum bei geringeren Sorten bis 37½ Proc.; letztere Proben waren jedenfalls absichtlich mit Salz und Wasser gefälscht worden.

Bestimmung des Wassers. Hat man es mit reiner Butter zu thun, so genügt meistens die Bestimmung des Fettes und Kochsalzes, wobei dann das Wasser als das Fehlende sich ergibt; jedoch kann man das Wasser auch leicht durch Austrocknen der Butter im Wasserbade bestimmen, bis zu gleichbleibendem Gewichte, wobei man etwa 5—10 g. in einer kleinen Schale oft umrührt, um das unten sich sammelnde Wasser zur Verdunstung an die Oberfläche zu führen. Man nimmt einen geeigneten kleinen Glasstab, welcher sogleich mit der Schale gewogen war.

Fett. Der Hauptbestandtheil der Butter wird am Geeignetesten durch Lösen in Aether und Verdunsten des letzteren als Rückstand ermittelt. Man trocknet die Butter, wie eben angegeben, erst völlig aus, löst dann das Fett in Aether auf und filtrirt, wobei nach dem Auswaschen des gewogenen Filters auf letzterem das Kochsalz hinterbleibt. Behandelt man die frische, noch wasserhaltende Butter sofort mit Aether, so scheidet sich das vorhandene, gewöhnlich salzhaltende Wasser am Boden des Gefässes ab. Man giebt dann noch mehr

Wasser zu, um die Trennung zu erleichtern und hebt die ätherische Butterlösung ab. Die letztere muss aber nach dem Verdunsten des Aethers noch auf dem Wasserbade bis zu gleichbleibendem Gewichte getrocknet werden, da der Aether leicht etwas Feuchtigkeit mit aufnimmt.

Reine Butter enthält, schwankend nach dem Wassergehalte, nach Schacht 90,0—98,0 Butterfett, jedoch auch nur 78—94 Proc., Fass- oder Kochbutter enthielten 50—90 Proc.

Die am leichtesten ausführbaren Verfälschungen der reinen Butter betreffen Gemenge mit anderen, minder werthen Fetten.

Die eigenthümlichen Geruchsprincipien der Fette, welche das einzelne Fett meistens leicht erkennen lassen und deren Geruch besonders bei Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure hervortritt, lassen sich leider durch Waschen mit Wasser und namentlich etwas alkalischem entfernen und das Kneten solcher Fette mit Milch oder Buttermilch ertheilt sogar solchen Fetten den Geruch und Geschmack der Butter; immerhin ist die Prüfung mit concentrirter Schwefelsäure zu empfehlen; bei ranzigen, alten Buttersorten herrscht gewöhnlich der Geruch der Buttersäure überhaupt vor.

Die Angaben über die verschiedenen Fette der Butter sind ungenau; erwiesen ist es, dass, wie alle diese natürlich vorkommenden Fette, auch hier ein Gemisch von Glyceriden mehrerer Fettsäuren vorliegt. Die einen Angaben (Chevreul) leugnen das Vorhandensein von Stearinsäure, Andere geben kleine Mengen derselben zu. Als Hauptbestandtheil wird Margarin bezeichnet, neben Olein, Capron und Caprin; an Stelle des Margarins tritt nach der anderen Auffassung dann namentlich das Palmitin. Diese Glyceride geben durch Zerlegung die eigentlichen Fettsäuren, deren Verschiedenheiten sowohl in dem Kohlenstoffgehalte u. s. w. liegen, wie namentlich in den Schmelzpunkten.

Ein Vergleich der hier vorzugsweise zu betrachtenden Fette und Fettsäuren, wird den geeignetsten Einblick gewähren:

Fett.	Spec. Gew.	Schmelz -	Erstarrp.	Fettsäure.
Olein	0,914	flüssig	+ 9°—10°(?)	C ¹⁸ H ³⁴ O ²
Butterfett	1,056(?)	?	0°(?)	C ⁴ H ⁸ O ²
Capronfett	?	?	?	C ⁶ H ¹² O ²
Caprin	?	?	?	C ¹⁰ H ²⁰ O ²
Laurostearin	?	44—48°	44—45°	C ¹² H ²⁴ O ²
Myristin	?	31(46)°	?	C ¹⁴ H ²⁸ O ²
Palmitin	?	61°?	46°(?)	C ¹⁶ H ³² O ²
Stearin	?	62°	?	C ¹⁸ H ³⁶ O ²

	Spec. Gew.	Schmelz -	Erstarrp.
Oelsäure	0,898	14°	4°
Buttersäure	0,967	flüssig	
Capronsäure	0,931	-	
Caprinsäure	0,910	27—46°	30°
Laurostearins.	0,883	44°	?
Myristinsäure	?	54°(49)	?
Palmitinsäure	?	62°	55°?
Stearinsäure	?	69°	?

Ein Blick auf diese einzelnen Fette, welche in der Butter vorkommen oder vorkommen sollen, wird der Belehrung genug geben und zeigen, wie völlig ungenügend unsere Kenntnisse über die eigentlichen Fette sind. Specifisches Gewicht fast gar nicht bekannt, Schmelzpunkt kaum, noch weniger Erstarrungspunkt u. s. w. Am Genauesten sind die Fettsäuren studirt und hier zeigen sich ganz bedeutende Verschiedenheiten im Schmelzpunkte, wesshalb bei genauen Prüfungen auch hier der einzige Anhalt bis jetzt zu suchen ist.

Wir verdanken die besten Studien über die Fettsäuren Heintz; derselbe stellte auch die Schmelz- und Erstarrungspunkte fest für einige Gemische von Myristinsäure und Laurinsäure (Laurostearinsäure). Da diese hier Interesse haben, mag die Tabelle folgen:*)

*) Gmelin's Handb. Bd. 7. 2. S. 1143. 4. Aufl.

Ein Gemisch von

Myristin- säure	Laurin- säure	schmilzt bei	erstarrt bei
90	10	51 ⁰ ,8	47 ⁰ ,3
80	20	49 ⁰ ,6	44 ⁰ ,5
70	30	46 ⁰ ,7	39 ⁰
60	40	43	39 ⁰
50	50	37 ⁰ ,4	35 ⁰ ,7
40	60	36 ⁰ ,7	33 ⁰ ,5
30	70	35 ⁰ 1,	32 ⁰ ,3
20	80	38 ⁰ ,5	33 ⁰
10	90	41 ⁰ ,3	36 ⁰ .

Der Vergleich ergibt, dass sehr verschiedene Schmelzpunkte und Erstarrungsgrade auftreten bei Gemischen von Fettsäuren. Der Schmelzpunkt der Myristinsäure liegt bei 54⁰, derjenige der Laurinsäure bei 44⁰. Noch schlimmer liegt es nun hinsichtlich dergleichen Eigenschaften bei den natürlich vorkommenden Fetten, bei denen ja wohl der Einwand berechtigt und bekannt ist, dass Fette von ein und derselben Thiergattung keineswegs unabänderliche Mischung zeigen, gewiss sind dieselben in ihrer Zusammensetzung auch von der Nahrung, dem Gesundheitszustande und dergl. abhängig.

Rindstalg, Ochsentalg, schmilzt bei 39⁰ und erstarrt bei 37⁰.

Hammeltalg, schmilzt bei 50⁰ und erstarrt bei 37⁰, jedoch steigt bei dem Erkalten die Temp. oft bis 39 — 41⁰.

Hirschtalg enthält 2 Arten Talg, eine in kochendem Weingeist löslich, die andere nicht. Der unlösliche Talg hat ein spec. Gew. von 0,968, schmilzt bei 49,05 und erstarrt bei 46⁰,5. Der in kochendem Weingeist von 0,83 lösliche Talg scheidet sich beim Erkalten aus, während Oelfett gelöst bleibt, und hat ein spec. Gew. von 0,97, fängt bei 57⁰ an zu schmelzen.

Das Rind enthält aber neben dem festen Ochsentalg noch Markfett oder Nierenfett, welches nach Godeffroy gegen 60 Proc. Oleomargarin giebt, namentlich zur Bereitung

von Kunstbutter zu gebrauchen. Das sog. Klauenfett, durch gelindes Erwärmen von Ochsen- oder Hammelfüssen, auch von Knochen erhalten, schmilzt schon bei Zimmertemperatur.

Schweineschmalz hat ein spec. Gew. von 0,938 bei 15°, schmilzt bei 40°,5, dasjenige der Nieren schon bei 30°, beim Erstarren steigt die Wärme von 26—27° bald auf 29—31°.

Der Schmelzpunkt der Kuhbutter wurde von Moser (wie oben) schwankend zwischen 33—37° gefunden, letztere Zahl wurde sogar bei selbst bereiteter Butter erhalten. Kunstbutter dagegen besass nur den Schmelzpunkt von 27—31°,7.

Schulze und Reinecke (Annal. der Pharm. 182. 191) fanden bei 110° getrockneter und filtrirter Kuhbutter den Schmelzpunkt bei 37° und die elementare Zusammensetzung von 75,63 Proc. C, 11,87 H und 12,50 O.

Nach Chevreul erstarrt Kuhbutter bei 26°,5 und erwärmt sich dabei auf 32°, bei 17° scheidet sich der ölige Theil von dem krystallisch-körnigen.

Bestimmung des Schmelzpunktes. Das Fett oder die Fettsäure müssen dabei völlig wasserfrei und rein von Salzen sein. Man schmilzt daher die Butter u. s. w. mit Wasser um, reinigt dieselbe nach dem Erkalten mit Wasser und trocknet sie; nur so trockene Substanzen können brauchbare Resultate ergeben.

Die einfachste und zugleich äusserst genaue Weise, den Schmelzpunkt von Fetten oder ähnlichen Körpern zu ermitteln, besteht darin, dass man eine circa 5—8 Mm. breite Glasröhre, lang und ganz schwach auszieht, so dass der gestreckte Theil 5—8 Ctm. beträgt. Das Fett wird hierauf geschmolzen und in der unten noch offenen Verlängerung aufgesaugt, so dass der ausgezogene Theil, sowie noch etwas der ursprünglichen Röhre davon erfüllt wird. Verhindert man durch Schluss der oberen Oeffnung der Röhre das Auslaufen des Fettes, so genügt ein augenblickliches Einhalten des unteren, gezogenen Theils in eine Flamme, um die Oeffnung zuzu-

schmelzen. Diese Röhren, welche mit Verlängerung nur 15 — 20 Ctm. lang zu sein brauchen, kann man mehrfach, mit verschiedenen Proben Fett gefüllt, vorbereiten und bringt sie dann in ein Becherglas mit destillirtem Wasser, in welches man gleichzeitig ein genaues, wo möglich in $\frac{1}{10}$ Grade getheiltes Thermometer einsenkt, genau so tief, wie die Enden der Röhren. Nun beginnt man langsam zu erwärmen und beobachtet ununterbrochen; bald kann man den Schmelzpunkt bemerken, den Beginn, wie die vollständige Verflüssigung und auf umgekehrtem Wege auch die Erstarrungspunkte feststellen.

Lösungsmittel der Fette und Fettsäuren. Die obige Zusammenstellung der Schmelzpunkte und Erstarrungspunkte von Fetten, welche namentlich für die Vermischung mit Butter eine Bedeutung besitzen, wird abermals den Beweis geliefert haben, dass einestheils unsere Kenntnisse noch sehr mangelhaft sind, anderentheils selbst bei ein und demselben Thiere verschiedene Fettgemische vorkommen, welche das Urtheil erschweren.

Ebenso mangelhaft sind unsere Kenntnisse hinsichtlich des spec. Gewichts der Fette und sicher auch bei Gemischen nicht entscheidend. Das einzig richtige Verfahren der Prüfung dürfte bei der Untersuchung der Fettsäuren liegen, deren Schmelzpunkte weit aus einander liegen und sicher auch bei Gemengen noch eher in die Augen fallen werden, als die der Fette selbst.

Ein jedenfalls empfehlenswerther Weg der Prüfung dürfte in dem Verhalten der Fette, wie Fettsäuren gegenüber Lösungsmitteln liegen, demnach in dem Verhalten gegen Weingeist von verschiedener Stärke, gegen Aether, ätherischen Oelen, Benzin, Chloroform u. dergl..

Die bis jetzt bekannten Untersuchungen sind jedenfalls noch zu lückenhaft, um sichere Vergleiche zu ermöglichen, vielleicht bietet die von dem Leipziger Kreisverein ausgeschriebene, aner kennenswerthe Preisfrage neues, sehr wünschenswerthes Material.

Die Engländer J. Horsley*) und E. Ballard haben dahin schlagende Untersuchungen veröffentlicht und zur Prüfung von Butter gebraucht.

Nach Horsley reinigt man die Butter durch Umschmelzen in Wasser von festen Beimischungen, wäscht sie nach dem Erkalten gut aus und prüft sie nach dem Trocknen auf das Verhalten gegen Aether bei $18^{\circ},5$ C. Reine Butter soll sich zu einer klaren, citronengelben Flüssigkeit lösen, Schweineschmalz, Ochsenbratenfett, Hammeltalg und Talg geben trübe, milchige Flüssigkeiten, welche sich allmählich klären. Der Absatz von Schweineschmalz ist fein und zart, der aus Bratenfett körnig und krystallinisch, der aus Talg lang und fadenartig. Die ätherische Butterlösung liefert abgekühlt schöne sternförmige Büschel feiner spiessiger Kryställchen.

Balard verbessert diese Methode dahin, dass er eine bestimmte Menge 1—2 g. Butter der Behandlung mit Aether bei $18^{\circ},5$ C. unterwirft. Zu diesem Zwecke giebt er die Butter in ein an beiden Seiten offenes Glasröhrchen, circa 5 Ctm. lang und 1—1,5 Ctm. weit, bindet eine Seite mit Leinwand zu und hängt dieses butterführende Röhrchen in ein weiteres Kochröhrchen, circa 15 Ctm. lang und $2\frac{1}{2}$ —3 Ctm. weit, dadurch ein, dass es mit einem Faden gebunden und dieser durch den schliessenden Kork gehalten wird. Nun füllt man das Glas mit Aether an und lässt das Ganze eine Stunde lang in Wasser von $18^{\circ},5$ hängen. Hierauf wird das innere Röhrchen herausgehoben und durch Aufstellen der unteren mit Leinwand verbundenen Oeffnung auf Fliesspapier der noch anhängende Aether abgesaugt. Zuletzt lässt man allen Aether sich verflüchtigen und wiegt das Röhrchen erst mit dem Rückstand, dann leer, wodurch das Ungelöste ermittelt wird.

Balard erhielt bei einer Kuhbutter 12 Proc. Rückstand, bei Ochsenbratenfett 63 Proc., bei Schweineschmalz 60, bei mit gleichem Gewichte Ochsenbratenfett gemischter Butter

*) Chem. News, Vol. IV. Fresen. analytische Zeitschrift II, 1863. 99.

45 Proc., bei mit $\frac{1}{4}$ Ochsenfett gemischter 20 Proc., bei $\frac{1}{4}$ Hammelbratenfett enthaltender 20 Proc., bei $\frac{1}{4}$ Schweineschmalz 10—14 Proc.

Horsley bleibt demgegenüber bei der völligen Löslichkeit der Butter in Aether. Butter wurde mit der 10fachen Menge Aether durch Erwärmen mit der Hand auf $18^{\circ},5$ in etwa 1 Minute gelöst und blieb die Lösung bei dieser Wärme 12 Stunden lang klar, während andere Fette entsprechende, sogar leicht bestimmbare Abscheidungen zeigten. Bei nur der 5fachen Menge Aether löste sich die Butter zwar auch, aber die Lösung blieb, wegen Mangels an Aether, nur 1 Stunde lang klar.

Gleiche Theile Butter und Ochsenbratenfett mit der 10fachen Menge Aether behandelt, schieden bei $18^{\circ},5$ Grad nahezu die Hälfte der Flüssigkeit füllenden Absatz aus, nachdem sie vorerst durch stärkere Wärme in Lösung gebracht worden waren.

Gleiche Theile Schweineschmalz und Butter lieferten bei 10facher Menge Aether und längerem Erwärmen mit der Hand keine klare Lösung. Der seifenartige Absatz bei $18^{\circ},5$ nahm gut $\frac{4}{5}$ der Flüssigkeit ein.

Bei Hammelbratenfett wurde gut $\frac{3}{5}$ Raum erfüllender Absatz erhalten.

Dies ist die mir zu Gebote stehende Literatur und das Material, was man durchschauen und durcharbeiten muss, um an eine Butteruntersuchung nicht planlos heranzutreten. Schliesslich wird man unbedingt auf selbst anzustellende, vergleichende Versuche mit reiner Butter verwiesen und damit können greifbare Resultate recht wohl gewonnen werden.

Untersuchung einer verfälschten Butter. Die vorliegende Probe war leider so ranzig, dass der vorwaltende Geruch nach Buttersäure sämtliche Proben in dieser Beziehung, mit Schwefelsäure u. s. w., vereitelte.

Die Butterprobe war weiss, weit fester als gewöhnliche Butter, talgähnlich.

Zwei Proben reiner Kuhbutter, natürlich erst durch Waschen mit Wasser von Salzen befreit und dann getrocknet, schmolzen gleichmässig bei $29^{\circ},7$, völlig klar bei 32° und erstarrten selbst nach mehr als $\frac{1}{2}$ Stunde Erkalten noch nicht.

Die fragliche Probe schmolz erst bei $33^{\circ},0$ völlig klar bei $35^{\circ},5$ und erstarrte schon bei $30^{\circ},2$ wieder.

Diese Schmelzpunkte der reinen Butterproben sind niedriger, als früher von Moser beobachtet wurde. Dies liegt jedoch wahrscheinlich in der geänderten Methode der Schmelzung kleinster Mengen, wie sie bei den feinsten Untersuchungen gebraucht wird.

Aether löste bei $18^{\circ},5$ die reinen Butterproben leicht und völlig auf, bei der fraglichen Probe schied sich ein fadenähnlicher Absatz aus — demnach nach Horsley's Angabe Talg; die Mengenbestimmung wurde als bis jetzt noch zu unzuverlässig unterlassen.

Darstellung der Seifen und Fettsäuren. Die Verseifung nimmt man einfach mit starker Kali- oder Natronlauge vor; bei gelindem Erwärmen verseifte namentlich rasch und gleichmässig das Butterfett, etwas langsamer die hier fragliche Probe. Sodann wurde die Seife noch mit mehr Wasser aufgenommen und durch Zusatz von Kochsalz geschieden. Nach dem Erkalten schwimmt die reine Seife obenauf, wird auf ein unten durchlöcherter Filter gebracht und gut mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Die Seife der fraglichen Butter war weit fester als diejenige der reinen Butterproben.

Durch Erwärmen der Seifen mit überschüssiger verdünnter Salzsäure lassen sich die Fettsäuren leicht ausscheiden und müssen zuletzt völlig klar geschmolzen auf der wässrigen Flüssigkeit aufschwimmen. Nach dem Erkalten werden sie abgehoben, mit Wasser völlig abgewaschen und dann durch wiederholtes Schmelzen auf dem Dampfbade und Umrühren völlig getrocknet.

Versuche, bei diesen Fettsäuren bestimmte Unterschiede in der Löslichkeit in Alkohol zu erhalten, gaben keine brauchbaren Resultate.

Bei beiden Proben der reinen Butter schmolzen die Fettsäuren bei 34° , völlig klar wurden sie bei 38° , die Erstarrung begann wieder bei 30° und war vollständig bei 28° .

Die Fettsäuren der fraglichen Probe schmolzen dagegen erst bei 41° , waren völlig klar bei 53° , die Erstarrung begann bei 35° , nachdem bei $48^{\circ},5$ schon eine merkbare Trübung eingetreten war, völlig fest wurden sie erst bei $30^{\circ},5$.

Auf diese Ergebnisse fussend, konnte bestimmt das Urtheil abgegeben werden, dass die fragliche Probe ein Gemisch von Butter mit festeren Fetten sei, die gerichtliche Untersuchung hatte Bockstalg beargwohnt, jedoch war der eigenthümliche Geruch nicht mehr zu erhalten.

Mag diese Besprechung auch nur als Fingerzeig dienen, welchen Gang eine derartige Prüfung einzuschlagen habe, so wird sie schon dann nicht ohne Nutzen sein.

Jena im März 1877.

B. Monatsbericht.

Glührückstand des Ferrocyankalium.

A. Terreil hat die schwarze Materie untersucht, welche beim Glühen des gelben Blutlaugensalzes erhalten wird und gefunden, dass dieser Rückstand nicht etwa ein nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetztes Kohleneisen ist, sondern ein Gemenge höchst fein zertheilten Gusseisens mit magnetischem Eisenoxyd, freiem Kohlenstoff und einer kleinen Menge durch Wasser nicht auswaschbaren Cyankaliums. (*Bulletin de la Société Chimique de Paris. Tome XXV. No. 6. pag. 254.*)

Dr. G. V.

Cuprocyanverbindungen.

Vidau fällte eine schwefels. Kupferlösung mit Natron oder Kalilauge und löste das entstandene CuO , nachdem sorgfältig ausgewaschen, in genügender Menge KCyl lösung kalt auf. CuO muss im Ueberschuss vorhanden sein. Aus dem farblosen Filtrat erhielt Verf. sehr weisse Krystalle, welche geröthetes Lackmusblau färbten.

Diese Cyanverbindung zeigte nicht die den gewöhnlichen Kupferlösungen zukommenden Reactionen, sondern verhielt sich zu denselben, wie die Ferro- und Ferridcyanverbindungen.

HCl, N^2O^5 und SO^3 fällten die Lösung weiss. Die beiden ersten lösten den Niederschlag, im Ueberschuss zugesetzt, wieder auf; beim Erwärmen färbte sich die Lösung blau und die Farbe wurde durch Ammoniakzusatz noch intensiver. Uebersch. SO^3 löste den Niederschlag schwieriger auf. Weinsäure, welche ebenfalls die Lösung weiss fällt, löst dahingegen den Niederschlag, selbst in der Wärme, überschüssig zugesetzt, nicht auf. In Ammoniak löst derselbe sich farblos auf, ebenso in den ätzenden Alkalien, den Carbonaten und Sulfüren. Wurde der Niederschlag gewaschen und getrocknet, so trat eine theilweise Zersetzung ein.

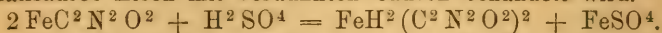
Eine Eisenplatte in die Lösung getaucht, überzog sich selbst nach langer Zeit nicht mit Kupfer; wurde dahingegen die Lösung mit HCl angesäuert, so war sofort die Fällung des Cu an der Platte sichtbar. Magnesiasalze wurden durch die Lösung nicht gefällt; in Kalk, Baryt und Strontiansalzen entstand ein Niederschlag.

Eine andere Verbindung des Cu, Cy und K erhielt Verf., indem er eine schwefels. Cu Lösung mit Natron alkalisch machte, mit Glucose kochte und den entstandenen Niederschlag von Cu^2O und Cu nach sorgfältigem Auswaschen in genügender Menge reinen KCy löste. Aus der braunen Lösung erhielt Verf. rhomboidale Prismen, welche mit den verschiedenen Verbindungen fast dieselben Reactionen als ersteres Salz gaben. (*Répertoire de Pharmacie. No. 22. Novembre 1875. p. 677. Mém. de pharm. mil.*) Bl.

Saures knallsaures Eisen.

Wird nach Edm. Dary knallsaures Quecksilber mit Ferrocyankalium oder auch Ferridcyankalium in wässriger Lösung, gelinde erwärmt, so nimmt das Ganze zuerst eine schwach röthlich gelbe Färbung an, welche aber rasch in Portwein- oder in dunkelpurpurrothe Farbe übergeht, ohne dass eine Gasentwicklung und wesentliche Trübung stattfindet. Die Farbe verschwindet bei stärkerem Erhitzen nach und nach wieder, die Flüssigkeit wird hellgelb und unter Ammoniakentwicklung scheidet sich eine rothbraune Masse, Fe^2O^3 , ab. Aus dem Filtrat krystallisirt Cyanquecksilberkalium.

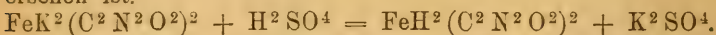
Die leichte Zersetzbarkeit dieser purpurrothen Verbindung machte es dem Verf. nicht möglich, seine Zusammensetzung direct kennen zu lernen. Vergleichende Versuche mit dem knallsauren Eisen ergaben, dass das saure knallsaure Eisen dieselbe Farbe und dieselben Eigenschaften wie diese rothe Verbindung habe. Es bildet sich, wenn knallsaures Eisen mit verdünnten Säuren behandelt wird.



Diese Verbindung ist beständiger und weniger zersetzbar, als das neutrale Salz. Mit Alkalien behandelt, z. B. Kali, bildet sich knallsaures Eisenkalium, welches ein farbloses Salz ist.

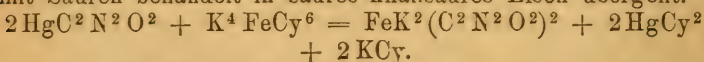


Die Lösung derselben giebt mit verdünnten Säuren saures knallsaures Eisen wieder, wie aus folgender Gleichung zu ersehen ist.



Die neutrale Doppeltverbindung stellt man besten dar, um saures knallsaures Eisen zu gewinnen. Wird dieselbe erwärmt, so entsteht dieselbe rothe Färbung wie durch Säuren, aber der Process ist noch unklar.

Wirken nun knallsaures Quecksilber und Ferrocyanium auf einander ein, so bildet sich nach dem Verf. zuerst dieses knallsaure Eisenkalium, welches dann erwärmt oder mit Säuren behandelt in saures knallsaures Eisen übergeht.



Diese Verbindung scheint in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur dem Licht und der Luft ausgesetzt, beständig zu sein; wird sie aber zur Trockne verdunstet, so geht die dunkelrothe Farbe in rothbraune über, indem in diesem trocknen Zustande die Zersetzung eintritt. Aus diesem Grunde ist diese Verbindung nicht explodirend, sie wird zersetzt, ehe die nöthige Wärme zum Explodiren aufgenommen wird.

Durch starke Säuren wird sie sofort zersetzt und HCy und $(3\text{C}y + 4\text{Fe})$ gebildet. Diese Zersetzung tritt durch verdünnte Säuren ebenwohl, aber sehr langsam ein. In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzin ist sie unlöslich, dagegen in Spiritus löslich. Aetzende Alkalien entfärben und zersetzen die wässrigen Lösungen.

Wurde statt knallsauren Quecksilbers knallsaures Silber genommen, so erhielt Verf. ähnliche rothe Verbindungen. (*The american Chemist. February 1876. No. 68. p. 308.*) Bl.

Ueber die Aether der Harnsäure

berichtet H. Hill. Methylharnsäure $C^5 H^3 (CH^3) N^4 O^3$ wurde erhalten durch Einwirkung von Jodmethyl auf harnsaures Blei im zugeschmolzenen Rohre bei $150 - 160^\circ$. Sie bildet kleine dünne Prismen, leicht löslich in Kali- und Natronlauge, schwer löslich in heissem, beinahe unlöslich in kaltem Wasser oder siedendem Alkohol, unlöslich in Aether.

Aus alkalischen Lösungen scheidet Alkohol einen schweren Niederschlag des betreffenden Alkalisalzes aus, dessen wässrige Lösung verschiedene Metallsalze fällt. Wird Methylharnsäure mit bei 0° gesättigter HCl eine Zeit lang in zugeschmolzener Röhre auf 170° erhitzt, so entweicht beim Oeffnen der Röhre die Kohlensäure, und als Producte der Reaction lassen sich nachweisen Ammoniak, Methylamin und Glycocoll. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 371.*) C. J.

Verbrennungswärme des Aldehyds.

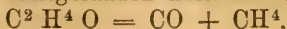
Berthelot hat die bei der Oxydation des Aldehyds zu Essigsäure frei werdende Wärmemenge bestimmt und durch den Versuch = 67 Calorien gefunden, indem er den in Wasser gelösten Aldehyd zu einer überschüssigen Menge gleichfalls in Wasser und Schwefelsäure gelösten übermangansäuren Kalis goss, die Wärmebewegung am Thermometer des Calorimeters beobachtete, dann einen Ueberschuss von Oxalsäurelösung zugab, die Temperaturbewegung wieder beobachtete und endlich die Menge der verbrauchten Oxalsäure durch Rücktitriren mit Kaliumpermanganat bestimmte. Das oben bezeichnete Resultat entspricht genau der Theorie, d. h. dem Verbrauch von 2 Atomen Sauerstoff und dessen Verbindungswärme. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXIII. p. 161.*) Dr. G. V.

Wirkung der Wärme auf gewöhnlichen Aldehyd.

Folgender von Berthelot ausgeführte Versuch scheint wohl geeignet, auf die Beziehungen zwischen Kohlenoxyd und Aldehyd ein neues Licht zu werfen.

Aldehyd wurde in einer Wasserstoffatmosphäre verdunstet, so, dass das entstandene Gas ein Gemenge von 5 Vol. Wasserstoff mit 2 Vol. Aldehyddampf darstellte, und nun die Mischung in einer gekrümmten Glocke eine halbe Stunde lang der dunkeln Stoffgluth ausgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit

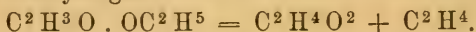
hatte eine regelmässige Spaltung des Aldehyds in Kohlenoxyd und Formen stattgefunden nach der Gleichung:



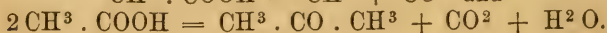
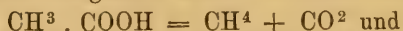
Ein Sechstel des Aldehyds hatte der Zersetzung widerstanden; ein zweites Sechstel war verschwunden, wahrscheinlich in Folge polymerer Verdichtungen unter Austritt von Wasser. (*Annales de Chimie et de Physique. 5. Série. Tom. VI. pag. 472. Dec. 1875*). Dr. G. V.

Zersetzung des Essigäthers durch Wärme.

Nach A. Oppenheim und H. Precht zerfällt der Essigäther, durch eine etwas weniger als zur dunklen Rothgluth erhitzte eiserne Röhre geleitet, ziemlich glatt in Essigsäure und Aethylengas:



Wurde die Temperatur bis zur dunklen Rothgluth gesteigert, so traten ausserdem auf: Aceton, Kohlensäureanhydrid und Methan (Grubengas). Bei dieser Temperatur zerfällt also die freiwerdende Essigsäure weiter im Sinne der Gleichungen:



(*Ber. d. d. chem. Ges. IX, 325*).

C. J.

Propylnitrolsäure

stellten V. Meyer und M. Lecco synthetisch dar. 7 Theile salzsaures Hydroxylamin wurden in wenig H^2O gelöst, die äquivalente Menge titrirten Barytwassers hinzugefügt und dann 2 Theile Dibromnitropropan, zuvor in etwas Alkohol gelöst, eingetragen. Die Mischung blieb unter öfterem Umschütteln 2 Tage lang stehen, wobei das Dibromnitropropan zum grössten Theil verschwand. Die Flüssigkeit wurde mit H^2SO^4 angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt, und der ätherischen Lösung, welche neben der Nitrolsäure die kleine Menge unangegriffenen Dibromids enthielt, die Säure durch Schütteln mit Natronlauge entzogen. Nach dem Ansäuern der Natronlösung gab dieselbe die Säure an Aether ab. Sie krystallisirte in lichtgelben, zolllangen Prismen, die bei 60° schmelzen. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 395*). C. J.

Borsäureallyläther.

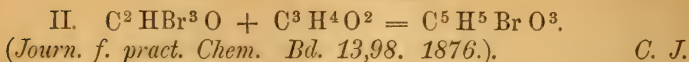
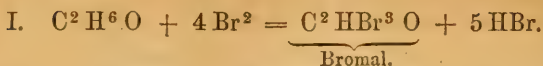
Leitet man nach Const. Counciler Bortrichlorid BCl^3 in absoluten Allylalkohol, so bilden sich unter Entweichen von Chlorwasserstoff allmählich zwei Schichten, deren obere Borsäureallyläther $\text{B}(\text{OC}^3\text{H}^5)^3$ ist. Oder man erhitzt einen Theil Borsäureanhydrid mit 3—4 Theilen Allylalkohol in zugeschmolzenen Röhren 3 Stunden lang auf 130° . Bei der nachherigen Destillation geht zuerst hauptsächlich Allylalkohol über, von 160° an aber, durch Fractioniren zu reinigender Borsäureallyläther. $\text{B}(\text{OC}^3\text{H}^5)^3$ ist eine farblose Flüssigkeit, welche einen zu Thränen reizenden Geruch hat, angezündet mit grüner Flamme brennt und von Wasser augenblicklich unter Abscheidung von Borsäure zersetzt wird. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 485.*)

C. J.

Die Einwirkung des Broms auf Milchsäure

studirte E. Klimenho. Brom wirkt in der Kälte nicht auf Milchsäure ein; beim Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade entweicht nur eine geringe Menge HBr und zugleich der grössere Theil des Broms. Dagegen gelingt die Reaction, wenn man Milchsäure in ätherischer Lösung mit Brom am aufsteigenden Kühler behandelt. Bei der Destillation des Productes aus dem Wasserbade geht eine geringe Menge unzersetzten Aethers mit reichlichen Mengen Bromäthyl über, welches durch Zersetzung des Aethers entstanden ist. Setzt man Wasser zu der Flüssigkeit, so scheidet sich ein dickes, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Oel ab. Durch Abpressen zwischen Filtrirpapier und Umkrystallisiren werden die Krystalle gereinigt und krystallisiren dann aus Aether in grossen, rhombischen Säulen von der Zusammensetzung $\text{C}^5\text{H}^5\text{Br}^3\text{O}^3$.

Die Bildung dieser Substanz lässt sich dadurch erklären, dass der Aether an der Reaction Theil nimmt. Es lässt sich annehmen, dass der entstehende HBr auf Aether einwirkt nach der Gleichung: $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O} + \text{HBr} = \text{C}^2\text{H}^5\text{Br} + \text{C}^2\text{H}^6\text{O}$. Die gleichzeitige Einwirkung des Broms auf Alkohol bewirkt wahrscheinlich die Entstehung von Bromal, welches mit dem gebildeten Lactid (entstanden durch die wasserentziehende Wirkung des Bromwasserstoffs auf Milchsäure) direct $\text{C}^5\text{H}^5\text{Br}^3\text{O}^3$ bilden kann:



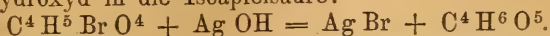
Die aus dem Inosit entstehende Milchsäure.

H. Vohl weist entgegen der Ansicht Hilger's nach, dass die aus dem Jnosit entstehende Milchsäure die gewöhnliche Gährungsmilchsäure und nicht die Fleischmilchsäure (Paramilchsäure) ist. 250 g. Jnosit in 2 Liter H^2O gelöst wurden unter Zusatz von faulendem Käse und geschlämmter Kreide bei $+30 - 33^\circ$ sich selbst überlassen. Der milchsaure Kalk wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle gereinigt. Das Kalksalz gab im Mittel von Bestimmungen 29,098 % H^2O , während die Theorie 29,220 % Krystallwasser verlangt, wohingegen das paramilchsaure Salz nur 21,721 % enthält. Auch der Wassergehalt des Zinksalzes entsprach dem des gährungsmilchsauren Zinks; es war ferner in kaltem H^2O sehr schwer löslich, während das paramilchsaure Zink in kaltem u. heissem Wasser leicht löslich ist. — Wäre die Hilger'sche Angabe richtig gewesen, so müsste auch im Sauerkraut und in den eingemachten Bohnen Paramilchsäure gefunden werden, da der Weisskohl sowohl wie die Bohnen Jnosit enthalten, der bei der Gährung in Milchsäure übergeführt wird. Aber weder Liebig noch andere Chemiker, welche die Säuren des Sauerkrautes und der eingemachten Bohnen genau untersuchten, haben Paramilchsäure darin gefunden. (*Ber. d. d. chem. Ges. IX, 984.*) C. J.

Isoäpfelsäure.

Max Schmöger versuchte die Ueberführung der Isobernsteinsäure in Isoäpfelsäure. Wird in der Isobernsteinsäure ein Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe ersetzt, so lässt sich annehmen, dass man eine der gewöhnlichen Äpfelsäure isomere Isoäpfelsäure erhält. Der Erfolg entsprach der Erwartung. Die nöthige Isobernsteinsäure wurde aus Cyanpropionsäure dargestellt auf die bekannte Weise. Die Isobernsteinsäure wurde durch dreistündiges Erhitzen mit

Brom im zugeschmolzenen Rohre in Monobromisobernsteinsäure übergeführt $C^4H^5BrO^4$, und diese durch Behandlung mit Silberhydroxyd in die Isoäpfelsäure:



Zur Reinigung wurde sie in das Bleisalz $C^4H^4PbO^5$ übergeführt, und aus diesem die freie Säure durch H^2S abgeschieden. Die Isoäpfelsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen auf circa 160^0 zerfällt sie in Milchsäure und Kohlensäure $C^4H^6O^5 = C^3H^6O^3 + CO^2$, während die normale Äpfelsäure beim Erhitzen bekanntlich Fumarsäure u. Maleinsäure bildet. (*Journ. f. pract. Chem. Bd. 14, S. 77.*) C. J.

Vorkommen der Bernsteinsäure in unreifen Trauben.

In ganz jungen, unreifen Trauben wiesen H. Brunner und R. Brandenburg Bernsteinsäure nach. Früher war bereits von Erlenmeyer und Hoster im unreifen Traubensaft Glycolsäure und Oxalsäure nachgewiesen, ferner von Schwarz Äpfelsäure. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 982.*) C. J.

Einwirkung electrolytischen Sauerstoffs auf Glycerin.

Das von Renard angewendete Verfahren besteht darin, Glycerin, welchem man zuvor zwei Drittheile seines Volumens mit einem Zehntel Schwefelsäure angesäuerten Wassers zugesetzt hatte, 48 Stunden lang mit Hülfe zweier Platinplatten zu electrolysiren, welche mit den Polen einer Bunsen'schen Batterie in Verbindung stehen. Dabei entwickelt sich am negativen Pol Wasserstoff, am positiven ein Gemenge von Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Man sättigt nun die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk, filtrirt und gewinnt aus dem Filtrat ein Destillat, welches unter einer Glasglocke über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen, einen weissen amorphen Rückstand von Glycerinaldehyd, $C^3H^6O^3$, hinterlässt. Dieses Product ist in Wasser nur wenig, in Weingeist und Aether beinahe gar nicht löslich, schmilzt bei 72^0 , siedet bei 135^0 , ist sublimirbar, liefert bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln Ameisensäure oder Essigsäure, wird durch Platinschwarz unter Feuererscheinung oxydirt. Eine Lösung von Glycerinaldehyd bei 70^0 der Einwirkung eines Schwefelwasserstoffstroms unterworfen gab einen gelatinösen Nieder-

schlag von der Zusammensetzung $(C^3 H^6 S^2 O)^2 H^2 O$, welcher getrocknet wachsartig erscheint, sich erweicht, bei 80^0 schmilzt, bei 185^0 siedet und nur in heissem Wasser gut löslich ist.

Die mit Ammoniak behandelte Lösung des Glycerinaldehyds gibt beim Verdunsten Krystalle von der Formel $C^3 H^6 N^2$.

Der Destillationsrückstand des oxydirten Glycerin, von welchem man Glycerinaldehyd getrennt hat, enthält die Kalksalze der Ameisensäure, Essigsäure und Glycerinsäure. Er enthält ferner eine in Wasser und Weingeist sehr leicht lösliche Glucose, welche auf $80 - 100^0$ erhitzt sich unter Verbreitung eines Caramelgeruchs stark schwärzt; dieselbe scheint nicht gährungsfähig zu sein, reducirt aber sowohl ammoniakalische Silbernitratlösung als auch Fehling'sche Kupferlösung. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série, tom. XXIII. pag. 355.*)

Dr. G. V.

Allmähliche Oxydation des Amylens.

Von der richtigen Ansicht ausgehend, dass über die Constitution organischer Körper diejenigen Umsetzungs-, Additions- und Spaltungsproducte den besten Aufschluss geben, welche durch wenig energisch einwirkende Körper bei niederen Temperaturgraden erhalten werden, hat Berthelot der heftig reagirenden Mischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure wässerige, mehr oder minder concentrirte Lösungen von Chromsäure substituirt und mit deren Hülfe z. B. Camphen in Camphor, Aethylen in Aldehyd und Essigsäure, Allylen in Allylenoxyd und Propionsäure u. s. w. übergeführt. Neuerdings hat derselbe in gleicher Weise mit Amylen gearbeitet, von dem er 48 C. C. in 32 Litern Wasser löste und hiermit eine Lösung von 80 g. Chromsäure und 16 g. Kaliumbichromat in 16 Litern Wasser mischte. Nach fünfmonatlicher Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln lieferte die Destillation neben Kohlensäure und deutlichen Mengen durchdringend aromatisch riechender Acetone von der Formel $C^{10} H^{10} O^2$ ein Gemenge von Fettsäuren, wovon 100 Theile enthielten:

Valeriansäure	$C^5 H^{10} O^2$	36 Theile.
Buttersäure	$C^4 H^8 O^2$	16 -
Propionsäure	$C^3 H^6 O^2$	17 -
Essigsäure	$C^2 H^4 O^2$	28 -
Ameisensäure	$C H^2 O^2$	3 -

Im Laufe der betreffenden Arbeiten constatirte Berthelot, dass die Propionsäure in ihren Salzen durch die sämmtlichen, übrigen genannten Säuren verdrängt wird; dann kommt die Buttersäure, sodann die Baldriansäure, welche die beiden vorhergehenden verdrängt, aber ihrerseits durch die Essigsäure vertrieben wird, während endlich, die Ameisensäure alle vier anderen austreibt, unbeschadet natürlich der stets vorausgehenden Theilung der Basis des verwendeten Salzes unter die beiden oder mehrere concurrirenden Säuren. Bis dahin war unter den Oxydationsproducten des Amylens keine Valeriansäure gefunden und hieraus die falsche Folgerung gezogen worden, das dem Amylen eine besondere Constitution zukomme, während in Wirklichkeit das negative Resultat nur durch die Wahl zu heftig wirkender Oxydationsmittel verschuldet war, sei es nun, dass letztere das Amylen direct zu den niederern Homologen der Valeriansäure oxydirten, oder aber, dass zuerst immer Valeriansäure gebildet und diese dann erst weiter oxydirt wird, obgleich gegen die zweite Annahme der gewichtige Umstand spricht, dass fertige Baldriansäure oxydirenden Agentien, wie Kaliumbichromat mit Schwefelsäure den stärksten Widerstand leistet. (*Annal. de Chim. et de Physique. 5. Série. Tome VI, pag. 449.*)
Dec. 1875. Dr. G. V.

Schwefelsäureäther.

Marja Mazurowska stellte eine Reihe von Schwefelsäureäthern dar durch Einwirkung von reinem Sulfuryloxychlorid auf die betreffenden Alkohole.

1) Schwefelsäure - Aethyläther. 1 Aeq. Sulfuryloxychlorid wird in 2 Aeq. Aethylalkohol eingetragen. Unter Entwicklung von Dämpfen von H^2O u. HCl findet eine lebhafte Reaction statt, wobei eine gelbliche Flüssigkeit zurückbleibt. Durch Behandeln mit Aether oder Chloroform, wovon nur sehr wenig aufgenommen wird, trennt man sie vom Alkohol und durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom Reste der absorbirten Salzsäure.

2) Schwefelsäure - Methyläther wird analog dargestellt, ebenso Schwefelsäurepropyläther, welche sich, wie obige, gegen Lösungsmittel verhalten.

3) Schwefelsäure - Butyläther löst sich dagegen in Alkohol unzersetzt mit rother Farbe, ist aber in anderen Lösungs-

mitteln unlöslich. Ihr Baryumsalz $(C^4 H^9 SO^4)^2 Ba$ bildet kleine, undeutliche, gelbe Krystalle.

4) Bei der gleichartigen Darstellung des Schwefelsäure-Amyläthers resultirt eine schön violette Flüssigkeit, die sich in Alkohol mit dunkelrother Farbe löst, in Aether, Benzin und Chloroform aber unlöslich ist. Das Baryumsalz krystallisirt in weissen, fettglänzenden Blättchen.

Auf dieselbe Weise stellte Verfasser ferner noch den Phenol-, Nitrophenol- und Thymoläther dar. Das Baryumsalz des Schwefelsäure-Thymoläthers krystallisirt sehr schön in glänzenden, farblosen nadelförmigen Stangen von der Zusammensetzung $(C^{10} H^{13} SO^4)^2 Ba + 2 H^2 O$. (*Journ. f. pract. Chem.* 13, 158. 1876.). C. J.

Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette.

Dazu dient Redwood folgender Apparat: Eine 4 Zoll im Durchmesser haltende, $3\frac{1}{2}$ Zoll tiefe Schale von emailirtem Eisenblech, zwei Bechergläser, ein grösseres und ein kleineres, ein Thermometer mit $\frac{1}{10}$ Gradtheilung. Das grosse Becherglas wird in die Schale gestellt, das kleine mittelst seines überstehenden Randes auf eine die Mündung des grössern bedeckende, in der Mitte durchlöchernte Zinnplatte gehängt. In den kleinen Becher giesst man 1 Zoll hoch Quecksilber, in den grossen kaltes Wasser, so dass dessen Niveau 1 Zoll höher steht als das des Quecksilbers in dem kleinen. Auf das Quecksilber bringt man mittelst eines abgerundeten Glasstabes, der in das zuvor etwas über seinen Schmelzpunkt erwärmte Fett getaucht worden, einen möglichst kleinen Tropfen desselben, welcher alsbald erstarrt. Dann wird heisses Wasser in die Schale gegossen, dessen Wärme sich dem Wasser in dem grossen Becher und von da dem Quecksilber im kleinern wie dem darin stehenden Thermometer u. dem Fett mittheilt, und zwar so langsam, dass man das Thermometer gehörig ablesen kann. Wenn der Fetttropfen anfängt, halbdurchsichtig zu werden, bringt man das Thermometer demselben ganz nahe, das schmelzende Fett fliesst dann in die Rille, welche durch die Repulsion des Quecksilbers entsteht und in diesem Augenblick liest man ab.

Diese Einrichtung bietet folgende Vortheile:

1) Die wärmeleitende Kraft des Quecksilbers, auf welches das Fett gebracht ist, sichert die Gleichmässigkeit der Tem-

peratur, wie sie vom Thermometer angezeigt und zugleich dem Fett mitgetheilt wird.

2) Der directe Contact des Fettes mit dem Quecksilber, ohne Dazwischenkunft eines schlecht leitenden Mediums wie Glas, sichert eine unmittelbare und correcte Anzeige der Temperatur, bei welcher das Schmelzen stattfindet.

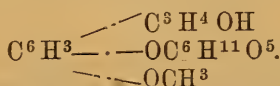
3) Das geringe Quantum des zu schmelzenden Fettes reducirt die Zeit des Schmelzens auf ein Minimum und erleichtert so die genaue Bestimmung des Schmelzpunktes.

4) Die Operation nimmt wenig Zeit in Anspruch. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 312. June 1876. P. 1009.*) Wph.

Der Coniferyl- und Vanillinreihe angehörige Verbindungen.

In Verfolg seiner mehrfachen Mittheilungen über künstliches Vanillin etc. berichtet Ferd. Tiemann weiter.

1) Coniferin $C^{16}H^{22}O^8$, ein Glucosid, welches unter Einwirkung von Emulsin unter Aufnahme von 1 Mol. H^2O in Traubenzucker $C^6H^{12}O^6$ und ein krystallisirtes Spaltungsproduct $C^{10}H^{12}O^3$ zerfällt, während das letztere bei der Oxydation Vanillin $C^8H^8O^3$ und Essigsäure liefert. Das Coniferin selbst kann als eine ätherartige Verbindung aufgefasst werden, als Coniferylalkohol, in welchem der Wasserstoff des Benzolhydroxyls durch den Zuckerrest $C^6H^{11}O^5$ vertreten ist.

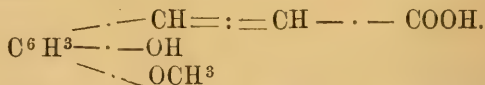


2) Vanillinsäure $C^8H^8O^4$. Vanillin geht wie alle Aldehyde in die entsprechende Säure über, wenn man dasselbe in fein vertheiltem Zustande längere Zeit der Einwirkung der Luft preisgibt. Bei sehr vorsichtigem Manipuliren und bei Anwendung sehr schwacher Oxydationsmittel kann man durch Oxydation Vanillinsäure aus dem Vanillin darstellen.

3) Vanillylalkohol $C^8H^{10}O^3$. Lässt man Monate hindurch bei gewöhnlicher Temperatur Natriumamalgam auf Vanillin einwirken, so erhält man eine hellgelb gefärbte, alkalische Flüssigkeit. Nach der Neutralisation mit verdünnter H^2SO^4 beginnt Hydrovanilloin $C^{16}H^{18}O^6$ auszukrystallisiren,

Schüttelt man die abfiltrirte Flüssigkeit mit Aether und lässt verdunsten, so bleibt Vanillylalkohol in dicht sternförmig gruppirten Krystallen zurück.

4) Ferulasäure $C^{10}H^{10}O^4$. Digerirt man das Natriumsalz des Vanillins mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat 4—5 Stunden lang am aufsteigenden Kühler, so erhält man eine beim Erkalten fast vollständig erstarrende Masse. Nach Entfernen des Natriumacetats und überschüssigen Essigsäureanhydrids durch Digeriren mit H^2O bleibt eine zähflüssige Substanz zurück. Dieselbe wird in Aether gelöst und durch Schütteln mit Natriumhydrosulfitlösung vom gleichzeitig gebildeten Acetovanillin befreit. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt unreines Vanillincumarin $C^{10}H^8O^3$, welches durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt wird. Kocht man diese Verbindung mit alkoholischer Kalilauge, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Alkohols eine Salzmasse, deren wässrige, mit H^2SO^4 angesäuerte Lösung an Aether Ferulasäure giebt; dieselbe ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich. Sie stimmt mit der aus *Asa foetida* dargestellten Ferulasäure ganz überein und muss nach ihrer Bildung als methoxylirte, hydroxylirte Zimmtsäure aufgefasst werden



Es war demnach gelungen, die dem Vanillin entsprechende Säure, den dazugehörigen Alkohol, sowie die Säure der Coniferylreihe, die Ferulasäure, darzustellen.

Als Glieder der Vanillinreihe charakterisirten sich folgende, bereits bekannte Verbindungen.

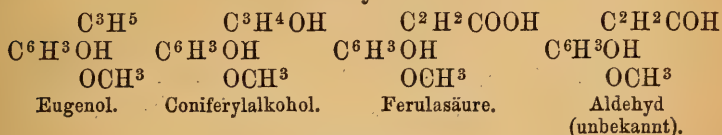
1) Kreosol, $C^8H^{10}O^2$, schon lange als Abkömmling des Toluols bekannt und im Buchenholztheer vorkommend, vor kurzem von Mendelsohn und Tiemann als Glied der Protocatechusäure charakterisirt.

Reines Kreosol wurde in Acetkresol übergeführt und mit Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Die vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit $NaOH$ schwach alkalisch gemacht, concentrirt, mit H^2SO^4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe hinterliess beim Verdunsten Vanillinsäure; die zuerst entstandene Acetvanillinsäure wird durch $NaOH$ beim Eindampfen zersetzt und in Vanillinsäure übergeführt.

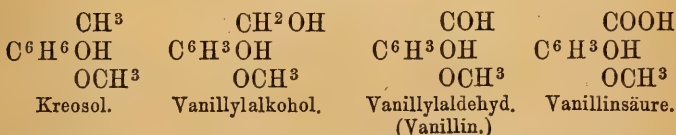
2) Eugenol $C^{10}H^{12}O^2$. Erlenmeyer und Wassermann haben bereits gezeigt, dass das Eugenol sowol ein Abkömmling des Phenylpropylens, als auch der Protocatechusäure ist.

Nagai und Tiemann haben nunmehr auf demselben Wege, wie die Oxydation des Kreosols geschehen ist, das Eugenol in Vanillin und Vanillinsäure übergeführt. Das Eugenol ist bekanntlich ein Bestandtheil des Nelkenöls. Nach Tiemann lassen sich demnach folgende Reihen nebeneinander stellen:

Coniferylreihe:



Vanillinreihe:



Coniferylalkohol und Ferulasäure sind demnach nichts als verschiedene Oxydationsstufen des Eugenols; Vanillylalkohol, Vanillin und Vanillinsäure ebenso des Kreosols, während sich die Coniferylreihe zur Vanillinreihe ähnlich verhält, wie die Zimmtsäurereihe zur Benzoësäurereihe. (*Ber. d. d. chem. Ges. IX, 409 — 423.*)

C. J.

Die Carbonyle.

Nachdem gefunden war, dass gewöhnlicher Camphor einschliesslich des durch Oxydation aus krystallisirtem Camphen erhaltenen sich zum Borneocamphor verhält wie ein Aldehyd zu seinem Alkohol, wurde der erstere eben allgemein als ein Aldehyd aufgefasst, obgleich er nicht wie diese bei der Oxydation eine einbasische, sondern eine zweibasische Säure liefert, ohne dass dabei eine Spaltung in zwei Säuren eintritt, wodurch er sich eben wieder von den Ketonen unterscheidet. Trotz dieses nach allen Seiten hin abweichenden Verhaltens zögerte man, den Camphor als den Typus einer besonderen Klasse von Verbindungen zu betrachten, bis Berthelot das Allylenoxyd oder Dimethylen-carbonyl, und Fittig und Ostermeyer das jetzt Diphenylencarbonyl genannte Diphenylaceton entdeckten und damit Körper gefunden waren, welche sich in

jeder Beziehung dem Camphor analog verhielten, mit welchem zusammen sie jetzt eine besondere Gruppe bilden, für die Berthelot den Namen Carbonyle gewählt hat. In ihrer Reihe finden wir jetzt den Camphor als Terebutylencarbonyl aufgeführt. Die wichtigsten gemeinschaftlichen Reactionen der Carbonyle sind die folgenden.

Sie können Wasserstoff aufnehmen und gehen dadurch in Alkohole über, während aus diesen durch Verlust von Wasserstoff die Carbonyle wieder regenerirt werden. —

Sie können ferner direct oder indirect aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen entstehen, wenn darin H^2 durch O^2 ersetzt wird. Durch Bindung der Elemente des Wassers gehen sie in einbasische, durch Bindung von 6 Aequivalenten Sauerstoff in zweibasische Säuren über. Aus einem einzigen Molecül einer solchen zweibasischen Säure lassen sie sich analytisch durch Abspaltung von Wasser und Kohlensäure bilden. Die Gesammtheit dieser Merkmale scheint die vorgeschlagene Errichtung einer eigenen Classe nach Berthelot's Vorschlag wohl zu rechtfertigen. (*Annales de Chimie et de Physique*. 5. Série. Tome VI. pag. 460. Dec. 1875.). Dr. G. V.

Ueberführung des gemeinen Camphors in Camphen und umgekehrt des Camphens in Camphor.

Riban führte den Camphor in Camphol über. Mit HCl bei 100° erhitzt erhielt er den Chlorwasserstoffäther $C^{10}H^{16}HCl$, welcher gar kein Rotationsvermögen besass. Dieser Aether schmilzt in HCl gas bei 145° und geht durch Behandlung mit kaltem Wasser, wenn auch langsam, in Borneocamphen über. Wird dahingegen dieser Aether in geschlossenen Röhren mit überschüssiger alkoholischer Kalilösung bis 180° , 70 Stunden lang erhitzt, so kann dieses Camphen in grösserem Maassstabe erhalten werden. Der erhaltene Kohlenwasserstoff wird durch Wasser gefällt, ausgewaschen und von den anhängenden Fettspuren noch entfernt.

Das Borneocamphen ist fest und krystallinisch, kocht bei 157° und schmilzt bei 47° . Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{10}H^{16}$.

Umgekehrt führte Verf. das active, levogyre Camphen, aus dem französischen Terpenthinöl erhalten, durch Oxydation mittelst doppelchroms. Kali und Schwefelsäure in Campher über. Die Oxydation wurde in einem Kolben bewirkt, sie

find ohne Heftigkeit statt. Durch fractionirte Destillation mit Wasser wurde der Camphor getrennt und durch Sublimation mit Kalk bei 100° von dem anhängenden Fett gereinigt.

Seine Zusammensetzung war:

C	78,58	H	10,64	O	10,78
C	78,63	H	10,61	O	10,76
berechnet C	78,95	H	10,52	O	10,33.

Er besass den Geruch und das Ansehen des Camphors. Der Schmelzpunkt war 172° und sein Rotationsvermögen = $-13^{\circ},7$ und zwar nach links. Verf. glaubt aus dem rechtsdrehenden Camphen des englischen Terpenthinöls einen dextrogyren Camphor zu erhalten.

Diesen künstlichen Camphor in Camphorsäure überzuführen, gelang auf die gewöhnliche Weise. (*Répert. de Pharm. No. 13. Juillet 1875. p. 385.*) Bl.

Carvol.

Schon 1840 zeigte Völckel, dass das Kümmelöl aus einem Kohlenwasserstoffe und einem sauerstoffhaltigen Antheile besteht, welcher letztere von Berzelius Carvol genannt und von Schweizer näher studirt wurde. Dieser fand, dass es bei Behandlung mit Aetzkali, glasiger Phosphorsäure oder Jod auffallend verändert, namentlich in Kali löslich wird und sehr scharfen Geschmack annimmt, wesshalb Schweizer dieses Product als Carvacrol bezeichnete. Neuerdings wird es mit dem Namen Oxycymol bezeichnet und ist es auf dem verschiedensten Wege dargestellt. Das Carvol ist nach Flückiger das einzige Oel, welches sich direct mit H^2S verbindet. Selbst kleine Mengen Carvol lassen sich direct nachweisen, wenn man das zu prüfende Oel, mit $\frac{1}{4}$ Volum Weingeist verdünnt, mit H^2S sättigt. Fügt man nun etwas conc. H^3N oder mit H^3N gesättigten Alkohol hinzu, so erstarrt es zu einem Krystallbrei von Schwefelwasserstoffcarvol $(C^{10}H^{14}O)^2H^2S$. Bolley's Angabe bezüglich des Vorkommens von Carvol im Curcumaöl fand Flückiger nicht bestätigt, ebenso wenig diejenige Rinkoldt's über das Myrrhenöl. Dagegen fand Verfasser Dillöl und Kümmelöl nahe übereinstimmend, schon das rohe Dillöl gewährte eine grosse Ausbeute an Krystallen von $(C^{10}H^{14}O)^2H^2S$; auch in optischer Hinsicht stimmen beide Oele ziemlich überein, indem sie ungefähr gleich stark rechts drehen. (*Ber. d. d. chem. Ges. IX, 468.*) C. J.

Taynia, ein neues Heilmittel.

St. Martin macht auf diese brasilianische Pflanze aufmerksam, welche zu den Cucurbitaceen gehört und deren Wurzel vortheilhaft gegen Syphilis angewandt wird. Im übrigen wirkt die ganze Pflanze auf das Gefäßssystem, hat einen bitteren Geschmack und wirkt auflösend und abführend.

Die Taynia ist ein Strauch, welcher in den brasilianischen Wäldern, besonders auf steinigem Boden wild vorkommt. Die Wurzel ist länglich knollig, der Stengel rankend, die Blätter gekerbt, runzlich, später, wie die Brasilianer sagen, in 5 — 7 stumpfe Lappen getheilt, die Basis ist herzförmig. Die Frucht, welche $1\frac{1}{2}$ — 3 Cm. lang ist, enthält bis zu 12 Saamen.

Die Wurzel muss zur rechten Zeit gesammelt und sorgfältig getrocknet werden. Verf. erhielt dieselbe in runde Scheibchen, von 2 — 3 Cm. Dicke, geschnitten, welche strahligen Bau haben. Der Geruch ist dem der Fenchelwurzel ähnlich. Die Wurzel wird als Infusum oder alkoholischer Auszug angewandt. (*Répert. de Pharmacie. No. 1. Janvier 1876. p. 11.*)

Bl.

Bucco.

Professor Wayne hat diese Drogue zum Gegenstand seiner Untersuchungen gemacht und gefunden, dass dieselbe einen Körper enthält, welcher in Salicylsäure übergehen kann. Dieser ist krystallinisch, in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich. Die heisse Lösung trübt sich beim Erkalten unter Abscheidung öligter Tropfen, welche später zu Krystallen erstarren, die in Weingeist und Aether löslich sind. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief dunkelblau. (*The Pharmacist of Chicago from The American Journal Pharmacie. Vol. IX. No. 2. pag. 53.*)

Dr. G. V.

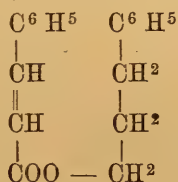
Die Bestandtheile des Tolubalsams.

E. Busse hat den Tolubalsam von neuem untersucht und darin neben dem Harz, Benzoësäure, Zimmtsäure und Benzoësäure- und Zimmtsäure-Benzyläther nachgewiesen. Diese beiden Aether befinden sich im Tolubalsam im umgekehrten Verhältniss, wie im Perubalsam. Während nemlich von Kraut aus dem Perubalsam hauptsächlich Benzoësäure-Benzyläther erhalten wurde, bildete hier der Zimmtsäure-Benzyläther die Hauptmenge. Eine nähere Untersuchung des Harzes wird Verfasser demnächst vornehmen. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 830.*)

C. J.

Gemengtheile des flüssigen Styrax.

W. von Miller verarbeitete den Styrax in der Weise, dass der Balsam, in ein Tuch gehüllt, mit Wasserdampf der Destillation unterworfen wurde. Von etwa 20 Kilo Styrax wurden nur 20 g. Styrol erhalten. Aus der nebenbei gewonnenen Zimmtsäure wurde das sogenannte Cinnamol dargestellt und mit dem Styrol in seinem Verhalten gegen saures, schwefligsaures Natron verglichen. Während Cinnamol mit demselben eine Verbindung einging von der Formel $C^8H^9SO^3Na$, konnte vom Styrol keine solche erhalten werden. Fast die ganze Masse wurde polymerisirt. Bei obiger Destillation des Styrax wurde eine hellgelbe, schleimige Masse als Filtrat erhalten, während auf dem Tuch eine braune, Kautschuck-ähnliche Masse zurückblieb. Die gelbe Masse, mit verdünnter Natronlauge behandelt, gab eine Lösung, aus der Kohlensäure einen harzartigen Körper fällte. Das Filtrat von diesem Körper schied auf Zusatz von HCl Zimmtsäure ab. Der Rückstand von der Behandlung mit Natronlauge wurde mit H^2O nachgewaschen; er musste zum grössten Theil Styracin sein und war mit einem Oel durchtränkt, welches isolirt sich als der bis jetzt im Styrax noch nicht beobachtete Zimmtsäurephenylpropylester erwies.



Durch Behandlung desselben mit Brom erhielt Verfasser in erster Linie das Additionsproduct $C^{18}H^{18}O^2Br^2$, in zweiter Linie das Tetrabromür $C^{18}H^{16}O^2Br^4$. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 274.*) C. J.

Künstlicher Tolu-Balsam.

Mattison erhielt einen Tolu-Balsam, der von dünnerer Consistenz war als gewöhnlich. Er gab an warmen Alkohol nur 26 Procent lösliche Substanz ab. Terpenthinöl und heisses Wasser hatten keine wahrnehmbare Wirkung. Erwärmter Aether nahm 63 Procent eines Balsams auf, der aus der Rinde von Liquidambar orientale dargestellt war, und mit heissem Petroleumbenzin reichlich Styracinkrystalle

ergab. Der Rückstand, nahe 11 Procent der Drogue, bestand aus Rinde und verkohltem Holz. Dieser Balsam hat etwa zu einem Zehntel den Werth von Tolu-Balsam, sodass man bei Einkauf desselben vorsichtig sein muss. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. p. 51.).
R.

Flüssiger Storax

empfiehlt sich nach Rother ganz besonders als Zusatz zu Schmalz und Salben, um sie vor dem Ranzigwerden und Verderben zu bewahren. Rothe Quecksilberoxydsalbe, die sonst nach kurzer Zeit missfarbig und ranzig wird, hatte sich, mit solchem Fett bereitet, ein halbes Jahr lang gut gehalten. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 291. Jan. 76. p. 583.*) Wp.

Subcutane Anwendung des Ergotins.

Da seit einiger Zeit die hypodermatische Application des Ergotins eine ziemlich häufige geworden ist, so mag es interessiren, zu erfahren, dass auch die amerikanischen Aerzte von vorzüglichen, mit diesem Mittel erzielten Heilerfolgen zu berichten wissen. So beschreibt Dr. J. H. Miller die Heilung eines ausserordentlich grossen Milztumors durch achtmalige Injection von Ergotin. (*The Medical Record, New York. No. 284. April 1876.*) Dr. G. V.

Phosphorzink und seine Anwendung in der Therapie.

Nach P. Vigier wird P am besten als PZn^3 innerlich gegeben. Derselbe geht von dem Grundsatz aus, dass P im Magen in PH^3 übergehe und in diesem Zustande absorbirt werde. PZn^3 entwickelt unter gleichen Bedingungen viel rascher PH^3 und die Absorption ist schneller.

8 Millig. PZn^3 entsprechen 1 Millig. P. Das PZn^3 soll durch die HCl des Magens zur Hälfte in unterphosphorigsaures Zink, welches in dieser Gabe ganz indifferent ist und zur anderen Hälfte in Chlorzink und PH^3 zersetzt werden. Eine wesentliche Bedingung ist aber, dass das PZn^3 rein sei und besonders kein Phosphorblei enthält, indem diese Ver-

bindung ebenso wie das Phosphoreisen ganz intact bleiben und wieder fortgehen würde. (*Répert. de Pharmacie. Janvier 1876. p. 38.*) Bl.

Bereitung von Gold- und Silbertinten.

Architekten und Künstler haben sich genöthigt gesehen, trotz der mannigfachen Vorzüge der Metalltinten doch wieder zum Gebrauch von Muschelgold und Muschelsilber zurückzukehren, da jene Tinten im Handel meist in schlechter Qualität vorkommen. Viedt hat hieraus Veranlassung genommen, eine Vorschrift zur Bereitung guter Metalltinten zu veröffentlichen. Nach derselben wird das Blattgold, Blattsilber oder Bronzepulver mit etwas Honig auf einer Porphyrplatte äusserst fein zu einem dünnen Brei zerrieben, dieser in einem Becherglas zur Entfernung anhängender Fetttheile mit alkalischem Wasser längere Zeit gekocht, absetzen gelassen und durch oft wiederholtes Wasseraufgiessen gründlich ausgewaschen, worauf man bei gelinder Wärme trocknet. Durch Kochen mit den verschiedenen verdünnten Mineralsäuren lassen sich verschiedene Nuancen hervorbringen, worauf natürlich wieder ausgewaschen werden muss. Das so vorbereitete Pulver wird alsdann mit seinem drei—bis vierfachen Gewicht einer Flüssigkeit angerieben, welche man sich durch Auflösen von 1 Theil Gummi in 4 Th. Wasser und Zusatz von 1 Theil Kaliwasserglas bereitet hat, und die Tinte ist fertig. (*The Chicago Pharmacist Vol. VIII. No. 11. November 1875.*)

Dr. G. V.

Essig-Bitter

nennt sich ein neuerdings auftauchendes amerikanisches Geheimmittel, das so aussieht, als ob es aus einer Pfütze im Lehm Boden geschöpft wäre, wesshalb die „Erfinder“ die Flaschen mit der Etiquette ganz bekleben. Eberbach fand die Bestandtheile: Capaloë, Glaubersalz, Gummi arabicum, Guajac, Essigsäure, Kohlensäure, Alkohol und etwas Anisöl. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 27.*) R.

Die Nutzungen der Palmen.

Baron von Biedermann äussert sich dahin, dass wir in der gemässigten Zone manches Schöne und namentlich die üppige Fülle der Tropen entbehren, wir müssen um vieles kämpfen, woraus die Intelligenz gegenüber den Tropenbewohnern resultirt; das Klima macht diese träge, es ist ja für alles gesorgt.

Hauptsächlich ist es die Familie der Palmen, welche für diese Menschen sorgt, denn von der Wurzel bis zur Frucht sind dieselben nutzbar und sei im Folgenden ein Bild entrollt, was den Nutzen dieser Pflanzen zeigen wird. Wir haben es mit 600 Species und 68 Gattungen zu thun.

Obenan stehen die *Borassus*-Arten, aus deren Wurzeln und jungen Schossen die Indier das Fido-gma gewinnen; aber auch aus dem Mark von *Copernicia hospita*, *nana* u. a. macht man das Farinha Cuba's und aus dem von *Mauritia flexuosa* das Ixurium. Ausserdem geben noch Mehl *Elais guineensis*, *Cocos coronata* — diese Mehl zu Brod — ferner *Acrocomia Tatai* und *Chamaerops humilis*. — Was wir speciell Sago nennen, erhalten wir von *Oreodoxa regia*, *Arenga saccharifera*, *Caryota urens*, *Metroxylon Rumphii* (Perlsago) und *Phönix farinifera*. — Gemüse liefern sehr reichlich die jungen Sprossen von *Maximiliana*, *Oreodoxa*, *Arenga saccharifera* (den Palmenkohl), die *Areca oleracea* den Niliän, *Borassus flabelliformis* das Puluc Odial, ferner *Cocos oleracea* und *Yatai*, *Lodoicea Sechellarum*, *Acrocomia Tatai*, *Chamaerops Ritchieana* und *humilis*. Von den Sprossen des *Sabal Adansonii* lebten spanische Soldaten im 16. Jahrhundert 14 Tage. Zu Salaten werden endlich die Schossen von *Euterpe oleracea* und *Cocos oleracea* als sogen. Palmiles verwendet. — In ihren Früchten liefern die Palmen zum Theil sehr gutes Speiseöl, was früher auch als Brennöl bis zu uns kam. Zu nennen sind *Oenacarpus disticha*, *Cocos coronata* und *nucifera*, *Attalea compta*, *Acrocomia Tatai*, *Iubaea spectabilis* und *Leopoldiana*. Sogar das Salz wird aus den Blättern von *Nipa fruticans* und *Areca madagascariensis* durch Verbrennen derselben gewonnen, und die *Elaeis melanococca* giebt eine Suppe zu unserem Diner. Die Schossen von *Borassus* (Kelingoos genannt) werden mit Fischen zusammen gekocht zu einem Gericht, dem Putao. Aus dem Fruchtsaft von *Borassus flabelliformis* L. bereitet man eine Pastete.

Obgleich nicht alle Palmen geniessbare Früchte tragen, bieten dieselben dennoch eine grosse Auswahl von Genüssen

und sind die Hauptrepräsentanten, deren Früchte gekocht oder zubereitet genossen werden: *Euterpe edulis*, welche das Cão-hy und *Oenocarpus Bacaba*, welche das Yu-Kusee giebt; aus der Nuss von *Cocos nucifera* macht man eine Art Blanc-mangér; aber nur für schwarze Magen geniessbar ist das Tirade aus der Nuss von *Corypha cerifera*. In verschiedenen Gestalten und vorzüglich roh werden die Früchte von *Oenocarpus disticha*, *Astrocaryum Murumura* (diese unreif), *Guilielma speciosa*, *Diplothemium littorale* und *campestre*, *Borassus flabelliformis*, *Nipa*, *Lodoica*, *Jubaea*, *Arènga* und *Phönix*, die Dattelpalme, benutzt. Zu warnen ist vor *Maximiliana regia* und *Latania Commersonii*. *Hyphaena thebaica*, Pfefferkuchenbaum genannt, liefert essbare Rinde.

Angenehm erfrischende Getränke geben *Oenocarpus minor* und *Bacaba* und der Fruchtsaft von *Manicaria saccifera*, sowie eine milchartige, sehr wohlschmeckende Flüssigkeit (*Ah-eai-i*) die gepresste Frucht von *Euterpe dulcis*; weinartige Flüssigkeiten liefern *Mauritia*, *Raphia* und *Cocos vinifera*, bei letzterer aus den abgeschnittenen Sprossen ausfliessend, ferner noch *Arenga*, *Attalea*, *Bactris*, *Borassus*, *Nipa* und die *Phönix*-Arten. Die vielen zuckerhaltigen Säfte leiteten die Schwarzen sehr bald auf die Darstellung gegohrener Getränke, welche hauptsächlich von *Phönix sylvestris* und *Cocos Yatay*, dem Totwakari, gewonnen werden. — Betel, von der Nuss des *Areca spicata*, wird gekaut, die Blätter von *Licuala spinosa* geraucht. — Den Zucker nimmt man hauptsächlich von *Mauritia flexuosa*, *Arenga saccharifera* von *Borassus flabelliformis*, Syrup von *Jubaea spectabilis* und *Phönix dactylifera*, den Essig von *Nipa fruticans* und von *Cocos*.

Aehnlich wie bei uns die Eicheln zum Mästen der Schweine, so dienen die Früchte von *Acrocomia Tatai*, *Cocos Yatay* und *Syagrus amara* zum Mästen der Raupen von *Calandra Palmarum*, deren Eier man auf den Antillen in Schnittwunden des Stammes bringt und dann die fettgemästeten Raupen als Leckerbissen wegholt. Durch Reiben des harten Palmenholzes mit weichem Holz wird Feuer erzeugt, wobei die Fasern der Blattscheiden den Zunder abgeben. Die Chinesen gebrauchen dieselben, oder auch die mit Salpeter behandelte Rinde von *Chamaerops Ritchieana*, gewöhnlich als Schwamm.

Als Medicinalpflanzen sind von Bedeutung: *Calamus Draco*, welches das Drachenblut, und *Chamaerops elatior*, welches das Tepechien liefert. Die Eingebornen benutzen die unreifen Früchte von *Cocos schizophylla* gegen entzündete

Augen, Abkochungen der Wurzeln von *Cocos nucifera* gegen Dissenterie und von *Corypha*-Arten gegen verdorbenen Magen und die in Asche geröstete Milch der Cocosnuss gegen hitzige Fieber. Die Nüsse von *Nipa fruticans* und *Kunthia montana* haben Gegengifte, diese gegen Schlangenbiss, jene gegen Tausendfuss. Zum Vergiften der Pfeile nimmt man das Hüllwasser der Cocosnuss und den Beerensaft von *Arenga saccharifera*.

Reicher ist die Verwendung zu technischen Zwecken und gehen uns täglich Stöcke, Hüte, Matten und Packtuch von Palmenstoffen durch die Hände. Ein Wachs erhalten wir von *Corypha cerifera*, welches an den Blättern ausschwitzt und ein Haaröl von *Orbignia phalerata*. Die abgestutzten Blattrippen von *Cocos* dienen als Kämmе. Das Holz von *Jubaea spectabilis*, deren Heimath Chili ist, eignet sich am besten zu Bauzwecken, ebenso das steinharte Holz der *Guilielma*. Einige *Arenga*-Arten eignen sich besonders zu Trögen und Röhren und die Gattung *Sabal* liefert Schiffsbauholz. Auch im innern Haushalt ist die Verwendung, selbst bei uns, mannigfaltig, z. B. Hüte, Matten, Körbe, Bürsten u. s. w. Zur Kleidung werden gebraucht die Blätter von *Hyphaene thebaica*, die die Araber zu Gürteln verweben, von *Corypha umbraculifera* zu Sonnenschirmen, aus den Blattstielen flechtet man Hüte, die Cheep-heats, die Chattahs, die Iha-pes und die Panamahüte aus *Thrinax*, *Licuala*, *Livistonia Sabal*, Sandalen werden aus *Chamaerops Ritchieana*, Hemden aus den Blättern von *Caryota*, die So-ë Anzüge der Chinesen aus *Chamaerops excelsa*, Regenmäntel aus den Blattstielen verschiedener Cocosarten gemacht.

Die Fasern am Grunde der Blätter oder diejenigen, womit einzelne Palmen ihre Nüsse überdecken, werden meistens zu Stricken, Flechtwerk und Matten der verschiedensten Art benutzt. Die Hängematten flicht man aus den jungen Blättern von *Mauritia flexuosa*, während zu Körben vorzüglich *Thrinax argentea*, *Attalea compta* und *Astrocaryum* gebraucht werden. Das vegetabilische Pferdehaar liefert *Arenga saccharifera* und das vegetabilische Fischbein, die *Piassola*, zu Bürsten *Attalea funifera*.

Vorhänge, Matratzen und Teppiche werden meistens aus den Blättern der sehr verbreiteten Cocosarten gemacht, deren Blattscheiden auch gleich fertige Siebe geben; Packsäcke ohne Naht geben die Blätter von *Copernicia Pumos* und Reibeisen die Luftwurzeln von *Irantea exorrhiza*; *Irantea sphaerocarpa* aber in den Blättern Gefässe zum Aufbewahren von

Früchten etc. Zugleich Wiegen, Mützen und Helme bieten die Blattscheiden von Jubaea, Oreodoxa und Manicaria sacifera, welche letztere zugleich als Kochgeschirr und Kessel brauchbar sind. Zur Mehlbereitung braucht der Indianer die Rinde von Desmoncus rudentum als Reibeisen, die Cocosnuss liefert Schüsseln, Teller und Löffel. Die Blasrohre der Südamerikaner liefert Kunthia montana, die Bogen Iriartea und Calamus, die Pfeile Oenocarpus, Arenga oder Rhapsis, die dann mit der Arecanuss vergiftet werden. Die Arecanuss liefert eine rothe Farbe und ein Blau zum Tätowiren das Mark der Guilielma-Arten, deren Stacheln zugleich die Instrumente dazu liefern. Die verbrannten Blätter von Attalea dienen, um das Gummi schwarz zu färben. Sabal umbraculifera giebt einen Gerbstoff. Als Schreibmaterial dienen die Blätter von Corypha taliera, auf welche man mit spitzen Instrumenten eingräbt. Die Chinesen und Japanesen fertigen Papier aus dem Bast von Chamaerops Ritchieana und chinensis und den Blättern von Chamaerops excelsa. Federn hierzu liefern die hohlen Blattstiele von Borassus und Tinte die Arecanuss.

Vielfache Verwendung finden die verschiedenen Früchte zu Schmuckgegenständen selbst zu Nadeln. Zu uns gelangt für Drechsler die Frucht von Phytelephas macrocarpa, das vegetabilische Elfenbein, ausserdem Calamus Rotang, spanisches Rohr u. s. w. (*Isis Jahrgang 1875. pag. 31.*)

C. Sch.

Narcisse des prés als Brechmittel.

Blache theilt der Société de thérapeutique mit, dass die Blumen der Narcissen des prés, 1 — 2 g. für Kinder und 4 — 5 g. für Erwachsene, mit kochendem Wasser 20 Minuten infundirt, ein sicheres und kein widriges Brechmittel seien.

Bl. glaubt, dass dieses Brechmittel der Ipecacuanha vorgezogen werden könnte; es wirkt rasch und verursacht keine diarrhoeischen Zufälle, wenn die Blumen nicht länger als 20 Minuten infundirt wurden. Später nimmt es einen zu bitteren Geschmack an.

Nach Caventou ist in der Narcisse ein toxisches Princip, welches Narcissin und später von Jourdan Narcetin genannt wurde. Die Zwiebeln müssen reicher an Narcetin als die Blumen sein; Bl. will die frischen Blumen wiederholt untersuchen. (*Répertoire de Pharmacie. No. 8. Avril 1876. p. 242.*)

Bl.

***Mylabris interrupta* als Ersatz für *Canthariden*.**

Prestat sammelte in Algier eine ziemliche Menge *Mylabris interrupta*, welche besonders auf *Spartium junceum*, *stachys hirta*, *ligustrum orientale* vorkommen, bereitete mit demselben ein Pflaster, welches eine rothe blasenziehende Wirkung hatte, so dass die *Canthariden* vollständig durch dieselben ersetzt werden können. Um den Gehalt an *Cantharidin* zu kennen, übergoss Verf. 75 g. dieser pulverisirten Insecten in einer ausgezogenen Röhre mit 200 g. Chloroform. Nach 8 Tagen wurde die äusserste Spitze der Röhre abgebrochen. Es floss eine rothe, lichtbrechende und sehr stark riechende Flüssigkeit ab. Dieselbe mit gleichem Vol. rectif. CS² geschüttelt, schied sich nach einigen Minuten Ruhe in 2 deutliche Schichten. Die untere Chloroformschicht war farblos und gab, sorgfältig decantirt und an der Luft verdunstet, fast farblose Krystalle von *Cantharidin*. Verf. erhielt aus 100 g. Insecten 858 Millig. trocknes, reines *Cantharidin*. (*Répertoire de Pharmacie. No. 8. Avril 1876. p. 235.*)

Bl.

Der Schwefel als Beizmittel.

Nach Lauth ist fein zertheilter Schwefel, wie er aus den Lösungen der Hyposulfite durch Säuren gefällt wird, eine ausgezeichnete Beize für Methylgrün.

Die Wolle wird mit 3 g. Natriumhyposulfit und 2 g. Schwefelsäure, welche mit 60 g. Wasser verdünnt ist, gebeizt, und dann in einem Bade, aus 0,2 g. Methylgrün, 0,6 g. Zinkacetat und 0,6 g. Natriumhyposulfit in 600 g. Wasser bestehend, gefärbt. Um eine gelbliche Schattirung zu haben, kann man 0,07 g. Pikrinsäure zusetzen.

Der Zusatz von Zinkacetat soll die beizende Wirkung des Schwefels beeinträchtigen, so dass die Wolle nicht mürbe werde, noch sich zusammenziehe.

Für andere Farbstoffe wie Eosin, Krapp ist Schwefel nach Walz und Stillwell ebenfalls eine gute Beize. Gegen Alizarin ist er zwar keine Beize, doch wirkt er als Beize gegen Purpurin und die anderen Farbstoffe des Krapps ein. Bei Cochenille, Campechenholz, Rothholz und Gelbholz wurde kein Unterschied der Farben, ob mit oder ohne Schwefel die Wolle vorher gebeizt war, erkannt. (*The american Chemist. January 1876. No. 67. p. 241.*)

Bl.

Aromatische Wässer.

Da die aromatischen Wässer leicht verderben, so kam Racher auf die Idee, statt Magnesia Glycerin anzuwenden. Seine Formel ist:

Aetherisches Oel	1,827 g.
Reines Glycerin	0,5846 Hektog.
werden durch Schütteln gemischt und zugesetzt	
Destillirtes Wasser	0,5846 Hektog.

Die Mischung wird auf ein Filter gebracht und auf diesem die erforderliche Menge Wasser zugefügt.

Prüfung des Perubalsams.

Eine einfache Probe, um auch die geringste Menge Ricinusöl im Perubalsam zu entdecken, ist folgende: 10 Tropfen des verdächtigen Balsams werden in einen Mörser gebracht und eine Minute lang schnell mit 1,827 g. Schwefelsäure gerieben; dann wird zwei Minuten tüchtig mit einem Zusatze von 14,616 g. Wasser gerieben. Die zurückbleibende schwarze Masse wird auf ein Stück Filtrirpapier gebracht, um die verdünnte Schwefelsäure aufzusaugen. War der Balsam rein, so bildet sich nach einer Stunde eine spröde Masse, war er mit Ricinusöl verfälscht, so bleibt der Rückstand zähe, klebt an den Fingern und ähnelt dem weichen schwarzen Pech. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 166.*) R.

Für Lactopepsin

giebt der „Oil, Paint and Drug Reporter“ folgende Vorschrift:

Milchzucker	5,8464 Hektog.
Reines Pepsin	1,1692 -
Reines Pancreatin	0,8770 -
Ptyalin oder Diastase	3,6540 g.
Milchsäure	9,1350 -
Salzsäure	9,1350 -

Sorgfältig zu Pulver gemischt.

(*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 134.*) R.

Quinetum.

Thomas Whiffen in der Chininfabrik zu Battersea hat ein neues Chinarindenpräparat dargestellt, das er Quinetum nennt. Es ist ein feines körniges Pulver von hellröthlichgelber Farbe. Die Menge der darin enthaltenen verschiedenen Alkaloide variirt natürlich nach der zur Darstellung dienenden Rinde. Schwefelsaures Quinetum ist ein weisser krystallinischer Körper mit einem Stich ins Blassrothe, dem Chininsulphat sehr ähnlich, ist aber nur halb so theuer als Chinin. (*Medical News. — American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 134.*) R.

Glycerin zur Herstellung von Pillenmassen

ist neuerdings vielfach empfohlen, entweder mit Stärke oder Traganth für Pillen im allgemeinen, oder ohne diese Beisätze für Pillen mit Chinin und andern Chemikalien. Das letztere schlug Jenkins vor.

Emanuel hat Glycerin in den letzten Jahren für Herstellung von Pillenmassen angewandt und hat es vorzüglich gefunden und allen Anforderungen entsprechend. Pillen, die mit Syrup angestossen werden, werden immer grösser, als verlangt, und sehr hart, während mit Glycerin dargestellte nie ganz erhärten, aber ihre Gestalt behalten, und zwischen den Fingern bald erweichen. Die Menge des anzuwendenden Glycerins ergiebt dem Receptar bald die Praxis. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 205 seq.*) R.

Als Verfälschung von Rosenöl

fand Miller Walrath in einem Oele, das als das allerbeste verkauft wurde, und zwar 48,72 Centig. Walrath in 2,923 Dekag. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 227.*) R.

C. Bücherschau.

Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie. Anorganische Chemie in 3 Bänden. 6. umgearbeitete Auflage. Herausgegeben von K. Kraut, Prof. der Chemie in Hannover. Heidelberg. Carl Winter.

Von dem schon wiederholt besprochenen und empfohlenen grössten chemischen Werke über allgemeine Chemie sind wieder 3 Hefte erschienen und zwar erster Band, erste Abtheilung, 9. und 10. Lieferung, zweiter Band 5. und 6. Lieferung und zweiter Band, zweite Abtheilung 1. und 2. Lieferung.

Die erste Abtheilung des ersten Bandes umfasst die so schwierig jetzt zu bearbeitenden theoretischen Anschauungen und wird von Prof. Naumann in Giessen äusserst anerkennungswerth bearbeitet. Das vorliegende Heft behandelt die Lösungswärmen, Dissociation von Flüssigkeiten, Sieden und Verdampfen, Diffusion von Flüssigkeiten, Capillarität, Ausfluss und Ausbreitung von Flüssigkeiten. Namentlich zeigen sich hier die beweisenden Beispiele vermehrt und zwar auch reichlich aus dem Gebiete der organischen Chemie, durchgängig ist das Ganze als Neubearbeitung zu bezeichnen.

Die 2. Abth. des ersten Bandes ist schon vollständig erschienen.

Vom 2. Bande 1. Abth. liegt die 5. und 6. Lieferung vor, bearbeitet von Prof. Kraut selbst und enthält als Fortsetzung Baryt, Strontian und Anfang von Kalk.

Die 1. und 2. Lieferung der 2. Abtheilung 2. Bandes, welche von Dr. Jörgensen bearbeitet wird, enthält Titan, Tantal, Niob und Wolfram.

Es braucht wohl nur erwähnt zu werden, dass die allseitige Bearbeitung in gleicher Genauigkeit geführt wird, wie in den früheren Auflagen desselben Handbuches. Die jetzige Auflage trägt nur weit grössere Schwierigkeiten in sich, durch die Neugestaltung der Ansichten und Formeln.

Dr. E. Reichardt.

Ueber die Sulfophenylpropionsäuren und die Hydrometacumar-säure. Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Philosophischen Doctorwürde, der hohen Philosophischen Facultät der Universität Zürich vorgelegt von Ignaz Braunstein aus Warschau. Mit einer Figurentafel. München. Theodor Ackermann. 1876.

Der Verfasser der vorliegenden Arbeit hat sich die Aufgabe gestellt, die durch den Eintritt der Sulfogruppe in die Hauptkette der Phenylpropionsäure entstehenden Sulfosäuren zu studiren und wenn möglich die noch fehlende Metahydroxyphenylpropionsäure darzustellen.

Die Untersuchung von Rudnew über die Sulfozimmtsäure benutzend, geht Verfasser von der Ansicht aus, dass sich bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Phenylpropionsäure neben Para- auch Metasulfosäure bilden müsse.

Seine Versuche in dieser Hinsicht haben ergeben, dass sich verschiedene Producte bilden, die er als Bleisalze trennt, jedoch hat er nur die Parasulfophenylsäure näher untersucht, über deren Eigenschaften er weiteren Aufschluss giebt.

Die Metahydroxyphenylpropionsäure hat er durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf metasulfophenylpropionsaures Natron erhalten und dann deren Eigenschaften näher studirt.

Die beigelegte Figurentafel zeigt Abbildungen der verschiedenen Krystallisationen.

Jena.

Dr. Hertz.

Hauptmomente in der geschichtlichen Entwicklung der medicinischen Therapie von Dr. Jul. Petersen. Kopenhagen 1877.

Bei der raschen Entwicklung, welche die einzelnen Disciplinen der Medicin in den letzten Jahrzehnten erfahren haben, und dem vorwiegenden Interesse für die Naturwissenschaften und die Verwerthung derselben zur Förderung unserer Einsicht in die Vorgänge beim gesunden und kranken Organismus, erklärt es sich, dass dem früher mit Vorliebe betriebenen Studium der Geschichte der Medicin nur eine beschränkte Theilnahme zugewendet werden konnte. Doch bedarf es keines Commentars, dass es für den praktischen Arzt von hohem Interesse sein muss, den Entwicklungsgang der Medicin kennen zu lernen, da er erst durch denselben die Stellung beurtheilen lernt, welchen die heutige Medicin einnimmt und die Bekanntschaft mit den mannichfachen Wandlungen, welche die Medicin im Laufe der Zeit erfahren hat, zur Befestigung der Selbständigkeit seiner Ansichten gegenüber den wechsellvollen Eindrücken, die ihm durch die medic. Tagespresse zu Theil werden, beitragen muss. Die letzten Jahre haben gezeigt, dass das Interesse für das Studium der Geschichte der Medicin wieder im Zunehmen begriffen ist, mehrere von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehende neue Bearbeitungen liefern dafür den Beleg und lassen hoffen, dass sie in weiteren Kreisen eine günstige Rückwirkung ausüben werden. Die Arbeit von Petersen hat nicht die Medicin in ihrem ganzen Umfange zum Vorwurf, sondern nur die Geschichte der Therapie und wenn auch auf den ersten Blick der Versuch, eine Entwicklungsgeschichte der Therapie als solcher zu geben, etwas Befremdendes hat, da ja zu allen Zeiten, abgesehen von den roh empirischen Richtungen, die Therapie abhängig und beeinflusst gewesen ist von den Vorstellungen, welche man sich nach dem jeweiligen Zustande des Wissens von den Ursachen der Erkrankung, der Art der Veränderung in den erkrankten Theilen und von der Möglichkeit auf die letzteren eine Einwirkung auszuüben gemacht hat, so hat es doch Verf. in glücklichster Weise verstanden, so weit auf die in den verschiedenen Zeiten sich geltend machenden theoretischen Anschauungen einzugehen, als für seine Zwecke nothwendig war, und hat dadurch, dass er die verschiedenen therapeutischen Richtungen, wie sie theils neben, theils nach einander bestanden haben, jede für sich in ihren Wandlungen im Laufe der Zeit verfolgt und im Zusammenhange dargestellt hat, ein sehr anziehendes und übersichtliches Bild der mannichfachen Umgestaltungen gegeben, welche die Therapie bis auf den heutigen Tag erfahren

hat. Wie innerhalb der letzteren die Gegensätze und Kämpfe zwischen ihren beiden Hauptrichtungen, der vorwiegend dogmatischen und der vorwiegend empirischen oder empirisch-rationalen sich von der alten Griechischen Medicin bis auf die neueste Zeit hingezogen haben, so macht auch Verf. den Entwicklungsgang jeder derselben mit ihren Unterabtheilungen zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung, hebt sie aus dem Rahmen der systematischen Darstellung, in welcher bei der grossen Menge von biographischen Notizen und specieller, den einzelnen Disciplinen gewidmeten Ausführungen so leicht für den Leser der verbindende Faden und die Uebersicht im Ganzen verloren geht, heraus und verfolgt sie bis zu dem Einfluss, den sie auf die moderne Medicin ausgeübt haben.

Innerhalb der dogmatischen Richtungen unterzieht Verf. einer besonderen Darstellung die mystischen Richtungen, die teleologische Physiatric, den Methodismus und die Chemiatrie. Bei Verfolgung der mystischen Richtungen sehen wir, wie der tief in der menschlichen Natur wurzelnde Trieb, das Uebersinnliche und jenseits der Sphären des Erkenntnissgebietes liegende sich näher zu rücken, seinen Einfluss bald mehr bald weniger weitgreifend ausgeübt hat, wie derselbe die Medicin und Therapie nicht nur in innige Berührung mit den herrschenden religiösen Vorstellungen und Kulturen, sondern meist auch unter den Einfluss derselben bringen musste und wie der von Baco und Anderen so nachdrücklich betonte Hinweis auf das Einhalten der inductiven Methode eine Reform der Anschauungen im Ganzen erst dann bewirken konnte, als auf Grund dieser Methode bereits eine geordnete wissenschaftliche Basis gewonnen und der weiteren Forschung damit freier Spielraum gewährt war. An sich bieten ja die mystischen therapeutischen Richtungen kein wesentliches Interesse, sie erhalten dasselbe aber durch die innigen Beziehungen, in welche sie zu Religion, Philosophie und damit zur Kulturgeschichte überhaupt treten — reichen doch ihre Ausläufer, in inniger Verbindung mit der Naturphilosophie, bis in die Mitte dieses Jahrhunderts.

Von äusseren Einflüssen unabhängiger, untereinander sich vielfach bekämpfend, entwickeln sich die teleologisch-physiatriische und die methodische Schule. Die erstere mit ihren Fundamenten in den hippokratischen Anschauungen selbst wurzelnd, als Schule unter dem Einfluss der Platonischen Philosophie gegründet, erhält ihre Ausbildung durch das System Galens und übt mit diesem eine lange Reihe von Jahrhunderten unbestritten die Herrschaft aus, bis unter der heftigen Opposition von Paracelsus und seiner Nachfolger die alte humoralpathologische Teleologie zurücktritt, um später in anderer Form wieder zur Geltung zu gelangen, und ihren letzten Ausdruck und Abschluss in den Lehren Schönleins findet. Während die teleologisch-physiatriische Therapie zu allen Zeiten ihre Anhänger gefunden, sehen wir die methodische Richtung immer nur nach grösseren oder geringeren Zwischenräumen Einfluss und Bedeutung gewinnen, die sie nicht sowohl dem inneren Gehalt ihrer Lehre als der Leichtigkeit und Bequemlichkeit ihrer Handhabung und Verwerthung verdankt. Von Themison bis auf Broussais kehrt als charakteristisches Merkmal in allen Kundgebungen des Methodismus das Bestreben wieder, auf einzelne präsumirte Eigenschaften der festen Körperbestandtheile eine einzelne bestimmte Heilmethode, ohne alle Rücksicht auf individuelle Verhältnisse zur Geltung zu bringen. Ihrer exclusiven Richtung nach der Methodik verwandt erscheint die Chemiatrie, die aber erst in der neueren Zeit und unter dem Eindruck der bedeutenderen chemischen Entdeckungen einen Einfluss gewinnen konnte, der ein vorübergehender bleiben musste, da sich mehr und mehr die Einsicht geltend verschaffte, dass überhaupt die in einzelnen Naturwissenschaften gemachten Ent-

deckungen nicht ohne Weiteres weitgehende Schlüsse auf das Verhalten des ganzen Organismus im gesunden und kranken Zustande erlauben. — Die ganzen, in dem ersten Abschnitte des Buches enthaltenen Ausführungen bieten darum ein nicht geringes Interesse, weil sie die Schicksale und Umgestaltungen der dogmatisch-therapeutischen Maximen in ununterbrochenem Zusammenhange vorführen und die innern Beziehungen und Berührungspunkte zwischen Lehren klar legen, die sich zu sehr verschiedenen Zeiten geltend gemacht haben. Zur näheren Charakterisirung derselben wäre es vielleicht förderlich gewesen, einige Beispiele anzuführen, wie u. A. das Verfahren bei dem mit Vorliebe in Anwendung gezogenen *Circulus metasyncriticus*, welches den Namen der methodischen Heilmethode recht passend illustriert.

Der zweite Abschnitt des Buches behandelt zunächst die reine Empirie, deren einsichtsvollere Vertreter, eingedenk der alten Worte des Hippocrates „*experientia fallax, iudicium difficile*“ zu allen Zeiten die Unzulänglichkeit der ersteren lebhaft empfanden und sich, wenn auch vergeblich, nach einer festeren Basis umgesehen haben. Es liegt in der Natur der Sache, dass weder die Entdeckungen, welche die wiedererwachten anatomischen Studien brachten, noch der Einfluss der neueren, namentlich der Englischen Philosophen hierin irgend einen unmittelbaren Nutzen haben konnte, vielmehr musste gerade die höhere formale Ausbildung, welche die philosophischen Studien mit sich bringen, die Trostlosigkeit des rein empirischen Verfahrens klar hervortreten lassen, bis denn unter dem Einfluss der französischen und der Wiener pathologisch-anatomischen Schule die alte Empirie zu Grabe getragen worden ist, deren Werth übrigens durch zufälliges Auffinden wirksamer Mittel Verfüllung der Gerechtigkeit widerfahren lässt. Sehr eingehend und ausführlich behandelt derselbe dann die Bewegungen, welche durch die weiteren pathologisch-anatomischen und physiologischen Forschungen in der Medicin der neuesten Zeit hervorgerufen worden sind und die sich in der Wiederaufnahme des brauchbaren Alten aus dem Schiffbruche der Therapie und in dem Bestreben der letzteren eine gesichertere Grundlage zu verschaffen, zu erkennen gegeben haben. Wir können hier nur an die Bedeutung der Thermometrie, der Fieberbehandlung, an den weniger kritiklosen Charakter der Balneotherapie, wie an die Fortschritte in der Hygiene und Diätetik erinnern, glauben aber, dass der Leser mit reger Theilnahme den betreffenden Auseinandersetzungen Verfs. folgen wird, die ihn rasch mitten in die seine Interessen so unmittelbar berührenden Bewegungen versetzen, und dass die ganze Schrift sich in weiteren ärztlichen Kreisen Anerkennung verschaffen und zur Klärung der Ansichten, wie zur Feststellung der therapeutischen Ziele für die Zukunft beitragen wird.

Jena.

C. Frommann.

Berichtigung.

S. 240 Z. 22 lies: vorläufigen Mittheilung (statt vorigen), S. 241 Z. 18 füllte, statt füllte, S. 243 Z. 19 statt an Stelle stets, S. 244 Z. 11 und (statt aus), Z. 13 Reduction statt Reactionen, S. 246 Z. 5 hinter sicher schalte ein sauer.

S. 247 muss es heissen vergähre, statt vergehe.

ARCHIV DER PHARMACIE.

7. Band, 5. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Berichte über die Chinapflanzungen in Britisch Indien.

Mitgetheilt von F. A. Flückiger.

I.

George King, Superintendent of the royal botanical garden, Calcutta, and of Cinchona cultivation in Bengal. A Manual of Cinchona Cultivation in India. Calcutta 1876. 80 S., klein Folio.

Dieses zur Belehrung aller practisch Betheiligten geschriebene Handbuch bespricht in bündiger und übersichtlicher Form hauptsächlich folgende Punkte.

1) Historischer Ueberblick; Aufzählung der Arten des Genus Cinchona und der wichtigsten Rinden.

2) Leistungen der zur Einsammlung von Samen nach Südamerica gesandten Holländer und Engländer.

3) Uebersiedelung der Cinchonon nach der Malabarküste und andern Punkten Vorderindiens, so wie nach Java.

4) Erfolge des Anbaues der Cinchonon.

5) Chemische Erörterungen über die Rinde cultivirter Chinabäume.

6) Verfahren bei der Einsammlung der Rinden.

7) Gewinnung der rohen Alkaloïde an Ort und Stelle.

Als Anhang folgen statistische Angaben über die Einfuhr und den Verbrauch von Chinaalkaloïden in Indien, über den numerischen Stand der dortigen Cinchononpflanzungen

und die Witterungsverhältnisse in denselben, über die Einfuhr von Chinarinden in London vom Januar 1875 bis Februar 1876, endlich vergleichende Versuche über die Wirkung der unter 7 erwähnten gemischten Alkaloïde.

Die fünf ersten Abschnitte enthalten kaum etwas, das nicht aus andern Quellen, namentlich aus den Blaubüchern bekannt wäre, aber die übersichtliche Zusammenstellung, welche der Verfasser hier bietet, wird sicherlich für diejenigen sehr nützlich und angenehm sein, welche sich in Indien durch ihre Stellung oder aus eigenem Antriebe mit den Cinchonon zu beschäftigen haben. Für uns ist von Interesse der Inhalt des Abschnittes 6, worin der Verfasser sich gegen das in den zuerst angelegten Pflanzungen auf den Nilagiris eingeführte Schälungsverfahren von Mac Ivor ausspricht. Diese Moosbehandlung, Mossing der Engländer, hat sich in British Sikkim durchaus nicht bewährt. Bäume, welche man nach Beseitigung der Rindenstreifen im Gegentheil gar nicht mit Moos umwickelte, erneuerten die Rinde an den entblössten Stellen besser als die der Mac Ivor'schen Moosbehandlung unterworfenen. Ganz gute Resultate wurden in Sikkim erhalten, indem man die Chinabäume als Schlagpflanzen behandelte (Coppicing) und auch die Wurzelrinde sammelte. Immerhin sind noch fernere Erfahrungen nöthig, um endgültig das beste Verfahren ausfindig zu machen. In Betreff der Auswahl der dort angebauten Arten haben sich *Cinchona succirubra*, *C. officinalis*, *C. Calisaya* bewährt, nicht aber *C. pitayensis* und *C. micrantha*. Wood, „Quinologist“ der Pflanzungen von Sikkim, hat begonnen, an Ort und Stelle die rohen Alkaloïde zum inländischen Gebrauche darzustellen. Die zerquetschte Rinde wird mit Wasser ausgezogen, das mit Salzsäure angesäuert ist, dann mit Aetznatron gefällt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und wieder gefällt. Die auf diese Art aus der Rinde von *Cinchona succirubra* dargestellten Alkaloïde sind nach Wood's Untersuchung ein ziemlich beständig folgendermassen procentisch zusammengesetztes Gemenge:

Krystallisirbares Chinin	15,5
Unkrystallisirbares „	17,0
Cinchonin	33,5
Cinchonidin	29,0
Farbstoff	5,0

Was unter dem unkrystallisirbaren Alkaloïd zu verstehen ist, mag dahin gestellt bleiben; man sollte aber jedenfalls denken, dass dieses Gemenge, welches in Indien zu dem billigen Preise von 64,5 Mark das Kilog. abgegeben wird, doch gute Dienste gegen das Fieber leisten müsste, besonders wenn sich die günstige Meinung in Betreff der therapeutischen Leistung des Cinchonidins bestätigt, welche man aus Versuchen in Indien ableiten zu dürfen glaubt. Dann wäre wohl das Ziel nahezu erreicht, welches bei allen bezüglichlichen Bestrebungen der englischen Regierung vorgeschwebt hat, nämlich der Gesamtbevölkerung Indiens zu einem selbst den unbemitteltesten Schichten zugänglichen Preise das wirksamste aller Fiebermittel zu liefern. Doch sind die Betrachtungen Howard's (Seite IX der *Quinology of the East Indian Plantations*, 1876) wohl geeignet, allzu grosse Erwartungen in dieser Hinsicht vorerst etwas herabzustimmen. Er meint, die Aerzte werden ein Gemisch von Alkaloïden nicht gern anwenden und die Eingeborenen Indiens dürften dasselbe misstrauisch betrachten, wenn sie finden, dass die Europäer sich dieser Roh-Alkaloïde nicht bedienen, sondern die reinen Präparate vorziehen; die Hindus werden nicht verstehen, warum nur gerade für sie die rohen Alkaloïde gut genug sein sollen. Ausserdem sagt uns Howard, gewiss der competenteste Fachmann, dass die Herstellungskosten in Indien sehr hoch seien, so hoch, dass das dortige Product die Concurrenz europäischer Chininfabrikanten nicht auszuhalten vermöge, was allerdings sonderbar klingt.

II.

Howard, John Eliot. The Quinology of the East Indian Plantations. Part. II and III. London 1876. Reeve & Co. XIV und 74 S. gross Folio, 2 photographische Ansichten von Cinchonapflanzungen in den Nilagiri auf der Malabarküste, 13 colorirte und 2 schwarze Tafeln.

Diese ganz prachtvoll ausgestattete Schrift bildet den Schluss der von Howard 1869 begonnenen Arbeit über die Ergebnisse der Uebersiedelung der Chinabäume nach Ostindien, hauptsächlich Vorderindien. Dem ersten Theile ist in Wittstein's Vierteljahresschrift für practische Pharmacie, Bd. XIX (1870). S. 127 — 133, eine ausführliche Besprechung gewidmet worden und die hier folgenden Zeilen mögen den Inhalt des zweiten und dritten Theiles der Quinology angeben, denn die allzu luxuriöse Ausstattung des Buches wird der allgemeineren Verbreitung seines Inhaltes hinderlich im Wege stehen.

Dasselbe betont zunächst, dass sich die forstwirthschaftliche Cultur der Cinchonon mehr und mehr darauf beschränke, nur die wenigen reichhaltigsten Arten zu pflegen, welche sich bis jetzt als solche in Britisch Ostindien und auf Java bewährt haben. Mit vollem Rechte stellt der Verfasser jenen Baum in erste Linie, welcher eine botanisch wenig eigenartige Form von *Cinchona Calisaya* darstellend, von Howard nach ihrem Entdecker Charles Ledger als *C. Calisaya* Var. *Ledgeriana* unterschieden worden ist. Weddell, in Betreff der Systematik der Cinchonon der gewiegteste Botaniker, stellt für diese Form folgende Diagnose auf:

Cinchona Calisaya var. *Ledgeriana* Howard „*C. foliis elliptico-oblongis vel fere oblongis, obtusis obtusissimisve, haud raro ante apicem nonnihil angustatis seu constrictis membranaceis, utrinque viridibus vel subtus pallide purpurascentibus, nervis simul rubris, axillis vulgo sat distincte scrobiculatis; panicula florifera ovata, corollis albis, antheris subexsertis (saltem in specim. obviis); panicula fructifera subcorymbosa, densa, capsulis ellipticis (9 ad 12 millim. longis), puberulis,*“

Die schönen Tafeln vervollständigen das Bild dieser Pflanze, dessen Richtigkeit Ref. durch Vergleichung mit vortrefflichen Herbarium-Exemplaren zu bestätigen in der Lage ist, welche er der Freundschaft des Verfassers selbst verdankt. Die Abbildungen zeigen jene beiden auch bei andern Cinchonon nicht seltenen Formen, welche die spanischen Amerikaner als macho (männlich) und hembra (weiblich) unterscheiden. Bei ersterer sind die Staubfäden länger als die Antheren, so dass letztere aus der Corolle herausragen, während die beinahe sitzenden Antheren der Hembraform in der Blüthe versteckt bleiben. Eine dritte Abbildung hält in dieser Hinsicht die Mitte.

Diese Calisaya-Form wurde von Ledger zuerst auf brasilianischem Gebiete, unweit des Mamore, eines Zuflusses des Madeirastromes, aufgefunden. Er sammelte später Samen derselben zwischen diesem Punkte und der Gegend östlich vom Titicaca-See, unweit Pelehuco, vermuthlich ungefähr in 15° südl. Breite und etwa 68° westl. Länge (Greenwich), also in einem wegen vorzüglicher Chinarinden berühmten Bezirke. Ledger's Samen gelangten Ende 1865 nach Java und, wie es scheint, auch nach Britisch Indien; hauptsächlich von den Leitern der holländischen Pflanzungen wurde alsbald der wunderbare Werth dieser Calisaya Ledgeriana erkannt.

Begreiflich, dass Angesichts solcher Erfahrungen die übrigen Cinchonon in den Hintergrund treten und auf Java mit Energie die fast ausschliessliche Vermehrung der Calisaya Ledgeriana angestrebt wird. Auch Howard ist der Ansicht, dass neben derselben nur noch Beachtung verdienen etwa *Cinchona officinalis*, *C. pitayensis* und die sogenannte Calisaya von Santa Fé, eine von Weddell zu *C. lancifolia* gezogene, nach Howard's Ansicht vielmehr selbständige Cinchone. Die eigentliche *C. lancifolia* selbst hat sich bis jetzt in Ostindien eben so wenig gedeihlich entwickelt als die Hauptform der *C. Calisaya*. Auch gegen *Cinchona sucirubra*, deren Rinde sonst so gesucht war, erhebt Howard Bedenken, indem sie in Indien wie in ihrer Heimat vorzugsweise Cinchonidin bildet und zwar nicht einmal in ansehnlicher Quantität.

Hauptsächlich auf des Verfassers Anregung, sind durch die Aerzte der englischen Spitäler in Indien in grossem Masstabe vergleichende Versuche über den Werth der vier hauptsächlichsten Cinchona-Alkaloide angestellt worden, welche nach der Meinung der Experimentatoren sehr zu Gunsten des Cinchonidins ausgefallen sind. Es soll Fälle geben, in denen es sogar mehr leiste als das Chinin. Wenn nun auch ein vollkommen gesichertes Urtheil kaum schon aus den ange-deuteten, allerdings sehr zahlreichen Versuchen abzuleiten sein dürfte, so wird man doch durchaus damit einverstanden sein müssen, dass das bisher vernachlässigte Cinchonidin als Heilmittel neben dem Chinin verwerthet werde. Bei der jetzt noch so geringen Nachfrage ist der Preis desselben durchschnittlich nur $\frac{1}{3}$ von dem des Chinins, was z. B. bei dem Gesundheitsdienste in Indien alle Beachtung verdient und die Regierung von Madras zum Ankauf von 16000 Unzen Cinchonidinsulfat auf einmal bewogen hat. Damit muss zusammengehalten werden, dass die indische Verwaltung in den 6 Jahren von 1867 bis 1873 im ganzen 23419 Pfund Chininsulfat im Werthe von 2,281,400 Mark aus England bezogen hat.

Es wird sich also vermuthlich in Zukunft nur um wenige Cinchona-Arten handeln, wenn wir demnächst auf dem Weltmarkte das Schauspiel erleben sollten, dass die südamerikanischen Rinden den ostindischen das Feld zu räumen gezwungen werden. Obwohl wir heute allerdings den amtlichen Handelsberichten*) entnehmen, dass z. B. Columbia noch im Rechnungsjahre 1874 auf 1875 über $3\frac{1}{2}$ Millionen Kilog. Chinarinde ausgeführt hat, so dürfen wir anderseits einen ganz bedeutsamen Fingerzeig in der Notiz erblicken, dass in Indien Anpflanzungen von Chinabäumen für Rechnung deutscher Chininfabrikanten in der Vorbereitung begriffen seien.

Für den Ausgang des Wettkampfes ist von entscheidender Wichtigkeit die Frage, wie bei der Einsammlung der Rinde verfahren werden soll. Der um die Ansiedelung und Vermehrung der Cinchonon auf der Malabarküste so hoch verdiente, unlängst verstorbene Gärtner William Graham

*) Preussisches Handelsarchiv. (Ref.)

Mac Ivor hatte das höchst eigenthümliche Verfahren der Moosbehandlung, Mossing der Engländer, eingeführt, für welches Howard den Ausdruck Wiederberindung, Renewal of the bark, vorzieht. Nach Mac Ivor's Anleitung wird z. B. in Mannshöhe an einem etwa 8jährigen Stamme von ungefähr 0,72 Meter Umfang ein 0,04 M. langer Horizontalschnitt durch die Rinde geführt. Der Arbeiter zieht von jedem Ende dieser Linie mit dem Messer einen Schnitt senkrecht am Stamme abwärts, lüftet die Rinde oben an der horizontalen Wunde, fasst den Rindenstreifen dann fest an und reisst ihn vom Holze los, indem er sich vom Baume entfernt. In dieser Weise werden von Stämmen jener Dicke neun Rindenstreifen genommen, worauf man jeden geschälten Stamm dicht mit Moos umwickelt. An den bloß gelegten Stellen erneuert sich die Rinde im Laufe von 6 bis 12 Monaten, wird dicker als zuvor und reicher an Alkaloid, besonders an Chinin. Nach dieser Zeit werden die bei der ersten Schälung verschonten Rindenstreifen abgerissen und der Stamm wieder eingehüllt. Sind ungefähr 22 Monate seit der ersten Schälung verstrichen, so können wieder Rindenbänder abgeschält werden, welche den zuerst abgezogenen entsprechen.

Diese methodische Beraubung des Baumes sollte nach Mac Ivor's Erwartung unbegrenzte Zeit hindurch fortgesetzt werden können. Die Holländer haben sich auf Java niemals auf diese Moosbehandlung eingelassen und eben so wenig ist sie in den britischen Pflanzungen in Sikkim und auf Ceylon durchgeführt worden. Howard bringt nun ebenfalls das Zeugniß eines unbetheiligten Beobachters, des Militärchirurgen G. Bidie, bei, welcher das auffallend kränklische Aussehen der dem Processe der Wiederberindung unterworfenen Bäume lebhaft schildert. Trotzdem macht ersterer geltend, wie günstig sich die mit diesem Verfahren einigermaßen vergleichbare Art der Behandlung der Korkbäume in Algerien *) erweise und hält (pag. 73) dasselbe mindestens

*) Flückiger, Pharmakognosie des Pflanzenreiches 335.

bei *Cinchona succirubra* für empfehlenswerth, nicht bei *Cinchona officinalis*. Gleichwohl bezweifelt er an andern Stellen (pag. 69 und 110) die Möglichkeit, durch die Moosbehandlung marktfähige Rinden zu erzielen, meint aber immerhin, längere Erfahrung werde sich vermuthlich doch gegen das zweite Verfahren aussprechen, welches bei den englischen Culturen versucht worden ist.

Diese zweite Methode entspricht genau der Behandlung der Eichenschlagwälder in unsern Gegenden; man fällt den etwa achtjährigen Stamm 15 Centimeter über dem Grunde, schält ihn ganz und rechnet darauf, dass die Wurzeltriebe nach 8 Jahren wieder eine gute Rindenernte liefern. Dieses Schlagwaldverfahren, Coppicing, wird es sicherlich nicht mit der Moosbehandlung aufnehmen können, wenn es sich wirklich bestätigen sollte, dass letzteres auf die Dauer durchführbar ist.

Die Rinde der *Calisaya Ledgeriana* hat schon 13 bis 16 Proc. Chinin geliefert und durch diesen erstaunlichen Reichtum Howard veranlasst, aufs neue zu prüfen, ob sich Krystalle der Alkaloïde, d. h. nach seiner Ansicht der chinovasauren Alkaloïde, nicht chinasauere, in dem Rindenparenchym vorfinden. In der *Ledgeriana*-Rinde traf er diese Salze, nämlich Chinin-Chinovat, so unzweifelhaft und so reichlich auskrystallisirt, dass man sich nach seiner Angabe schon mit unbewaffnetem Auge davon überzeugen könne. *)

Howard widmet eine polemische Bemerkung auch dem Conchinin und will diesem Alkaloïde mit aller Entschiedenheit den Namen Chinidin erhalten wissen. Es verlohnt sich bei diesem Anlasse, über Howard's Prachtwerk hinauszugreifen und einen Blick auf die Geschichte dieses Alkaloïdes zu werfen. Der Name Chinidin wurde 1833 **) von Henry

*) An einer mir von Herrn Howard gütigst übersandten Probe der *Ledger*-Rinde habe ich mir jedoch diese Anschauung nicht verschaffen können.

**) *Journal de Pharmacie* XIX. pag. 623.

und Delondre erfunden, um ein Alkaloid zu bezeichnen, das sie aus Rinden erhalten hatten, welche sie in der Quinologie von Delondre und Bouchardat (1854) p. 37 als *Quinquina rouge de Mutis* und *Quinquina jaune de Mutis* bezeichnen und auf Tab. 15 und 16 abbilden; vermuthlich stammten dieselben von *Cinchona lancifolia* ab.**) *Triana* jedoch leitet**) die erstere von *Cinchona cordifolia* Mutis ab und die zweite gar von *Buena magnifolia* Wedd.

Dem geübten Blicke des Chininfabrikanten Delondre und dem Chemiker Ossian Henry waren als Eigenthümlichkeiten des neuen Alkaloides aufgefallen hauptsächlich dessen Neigung an trockener Luft zu verwittern***) und nach der Darstellung in amorpher Form bei Befeuchtung mit sehr verdünntem Weingeist (*Eau alcoolique*) sofort Krystallbildung zu zeigen. Später †) fügten sie noch bei, dass sich die Salze desselben ebenfalls sehr durch grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnen, namentlich auch das Nitrat und das Hydrojodat. Sie hatten dieses „Chinidin“ aus den Mutterlaugen erhalten, welche sich bei der Fabrication des Chininsulfates anhäufen. Sonst aber fanden Henry und Delondre das fragliche Alkaloid so sehr mit dem Chinin übereinstimmend, dass sie nunmehr dafür hielten, die Unterschiede, welche sie beobachtet hatten, seien dadurch zu erklären, dass sie eben nur Chinin in reinster Form vor sich gehabt hätten. Derartige Zweifel sind im Jahre 1834 wohl nicht unentschuldbar.

So dürftig nun auch diese Wahrnehmungen sind, so gelangte doch eben die Eigenart des Chinidins darin zu bestimmtem Ausdrucke. Heute wo wir dieses Alkaloid genauer

*) Vergl. Weddell, Uebersicht der Cinchonon. Deutsche Bearbeitung 1871. 34.

**) *Nouvelles études sur les Quinquinas* (1870) 66. 69.

***) „Ces aiguilles recueillies et séchées s'effleurissent à l'air sec“ sagen die genannten Beobachter ausdrücklich im *Journal de Pharmacie*. Bd. XIX. 623. Hesse's Annahme, *Ann. der Ch.* 185 (1877) 325, dass denselben dieser Charakterzug des Chinidins entgangen wäre, trifft daher nicht zu.

†) *Journ. de Pharm.* XX. (1834) 157.

kennen, wissen wir, dass es zu dem Chinin in eben jenen Punkten in scharfem Gegensatze steht.

Da die Entdecker des Chinidins ausser Stande waren, ihren Fund festzuhalten und wissenschaftlich zu begründen, so ist der von ihnen gewählte Namen 1847 von F. L. Winckler in Darmstadt dem von ihm entdeckten Alkalöide, das wir jetzt Cinchonidin nennen, beigelegt worden. Dieser Bezeichnungsweise trat 1852 Leers in einer umfassenden Arbeit über dieses Alkalöid bei und auch Hesse*) nannte es Chinidin bis 1873, wo er sich dann der Terminologie Pasteur's für dieses Alkalöid anschloss**) und es seither als Cinchonidin aufführt. Mittlerweile hatte van Heijningen 1849 ein Alkalöid dargestellt und unter dem Namen Beta-Chinin beschrieben, welchem die oben angedeuteten hervorstechenden Züge des Chinidins von Delondre und Henry zukamen.

Nun aber untersucht Pasteur 1853 die vier bis dahin bekannten Alkalöide der China in seiner classischen Arbeit „Recherches sur les alcaloïdes des quinquinas.“ Mit vollendeter Klarheit hielt er namentlich die beiden Basen aus einander,***) welche unter dem Namen Chinidin verwechselt worden waren: „On trouvera dans mon mémoire tous les détails nécessaires sur les propriétés et la composition des deux Quinidines. J'ajouterai seulement, afin de les caractériser tout de suite, que l'une d'elles à la quelle je **conserverai** le nom de Quinidine est hydratée, efflorescente, isomère de la Quinine, dévie à droite le plan de polarisation, et possède, à l'égal de son isomère la quinine, le caractère de la coloration verte par addition successive du chlore et de l'ammoniaque. L'autre base, à la quelle je donne le nom de Cinchonidine, est anhydre, isomère de la cinchonine, exerce à gauche son pouvoir rotatoire et ne possède pas le caractère précité de la coloration verte.“

*) Ann. der Chem. und Pharm. 135 (1865) 333 und 147 (1868) 241.

**) Ebenda 166 (1873) 240.

***) Comptes rendus 36. pg. 26 und 37. 111.

Hierdurch sind mit unübertrefflicher wissenschaftlicher Schärfe die beiden Begriffe Chinidin und Cinchonidin festgestellt. Selbst wenn der Beweis zu führen wäre, dass Henry und Delondre unter dem Namen Chinidin ein anderes Alkaloid in Händen gehabt haben, so kann nicht der leiseste Zweifel übrig bleiben, dass hier der Name Chinidin von Pasteur in unzweideutigster Weise definirt worden ist.

Hesse ist der Ansicht, dass das Chinidin von Delondre und Henry nicht identisch gewesen sein könne mit dem gleichnamigen Alkaloid Pasteur's, weil Bouchardat und Boudet*) das Präparat der erstern links drehend gefunden haben, d. h. das Sulfat, während Pasteur's Chinidin in absolutem Alkohol rechts drehte. Der Widerspruch würde vielleicht zu erklären sein, wenn man annehmen dürfte, dass Delondre und Henry zu dieser optischen Untersuchung im Jahre 1852, also 19 Jahre nach ihrer ersten bezüglichen Wahrnehmung ein anderes Alkaloid geliefert haben als das ursprüngliche. Bouchardat und Boudet sind auch der Ansicht,**) dass das fragliche spätere Präparat ein Gemenge gewesen sein dürfte, haben es jedoch gar nicht weiter geprüft. Hatte es aus viel linksdrehendem Cinchonidin und wenig des rechtsdrehenden Chinidins bestanden, so wäre Linksdrehung wohl verständlich. Leider ist, wie ich schon 1867 von Delondre's Sohne erfahren habe, keine Probe dieses oder des ursprünglichen Chinidins mehr vorhanden.

Bei Gelegenheit der Untersuchung des Cinchonidins, damals von ihm noch Chinidin genannt, bemerkte Hesse,***) er nenne Pasteur's Chinidin nunmehr Conchinin. Als Gründe für diese Aenderung gab er †) an, dass „Conchinin „..... mit Chlor und Ammoniak dieselbe grüne Färbung gibt „wie das Chinin, auch mit demselben isomer ist, sich aber im „übrigen dem Cinchonin nähert. Da ferner das natürliche

*) Journ. de Pharm. 23. (1853) 290.

**) l. c. pag. 291.

***) Ann. der Chem. und Pharm. 135. (1865) 333.

†) Ebenda 146. (1868) 357.

„Vorkommen dieser Base auf eine nahe Beziehung derselben „zum Cinchonin hinweist, so hielt ich es für passend, für die „ses schon Pitayin, Chinidin, Beta-Chinidin, Beta-Chinin, kry- „stallisirtes Chinoïdin, B-Chinin, Cinchotin *) genannte „Alkaloïd obige Bezeichnung zu wählen, welche durch das Ver- „setzen der beiden ersten Vocale in dem Worte Cinchonin „erhalten wurde.“ Diesen Erläuterungen fügte Hesse später noch bei, dass nach Annahme der Bezeichnung Conchinin, eine Verwechselung dieses Alkaloïdes mit Chinin „im Handel nicht leicht mehr zu befürchten ist, dieselbe ferner durch Prä- cision ausgezeichnet ist und daher nicht die Zweifel über das Wesen der Substanz aufkommen**), welche der Name Chi- nidin unvermeidlich zur Folge hat.“

Indem also nach Hesse's Meinung der historisch be- rechtigte Name Chinidin zu verwerfen wäre, hat die Botanik der Cinchonen in der *Cinchona officinalis* ein Beispiel des entgegengesetzten Verfahrens aufzuweisen. Linné hatte 1753 diese Art aufgestellt, gestützt auf unzulängliches Mate- rial, das auch wohl sogar von specifisch verschiedenen Pflan- zen herrührte, so dass der Begriff der *Cinchona officinalis* sich im Laufe der Zeit verlor. Was unter diesem Namen in Linné's Herbarium im Museum der Linnean Society in Lon- don vorhanden ist, erklärt z. B. Triana****) für *Cinchona peruviana* Howard. Trotzdem hat Dr. Hooker 1863 die *Cinchona officinalis* †) wieder hergestellt und Weddell ††) ihr eine Anzahl von bisher selbständigen Cinchonen als Varie-

*) Diese jedenfalls auch ganz unzweideutige Benennung wurde von Hlasiwetz, Ann. d. Ch. 77. (1850) 49 vorgeschlagen, hätte also wohl das Vorrecht.

**) Ann. 166. (1873) 234 und 185. (1877) 329; alles das leistete der Name Cinchotin auch schon und die innige Verwandtschaft mit dem Cin- chonin ist vorerst für das Cinchonidin, nicht aber für das Chinidin-Cin- chotin-Conchinin durch Weidel (1876) nachgewiesen worden.

***) Nouvelles études sur les Quinquinas. Paris 1870. Fol. 11 und 12.

†) Botanical Magazine. Vol. 89. Tab. 5364.

††) Uebersicht der Cinchonen. Deutsche Bearbeitung. pag. 11 und 16.

täten beigesellt. Die jetzige Art aber sollte nun doch eigentlich nicht mehr unter Linné's Namen figuren.

Tafel XI des vorliegenden Howard'schen Werkes führt ein ausdrucksvolles Bild einer solchen Form vor, nämlich die *Cinchona officinalis* L. (Hooker) γ . *Bonplandiana* b. *lutea*, deren jetzt selten gewordene Rinde unter dem Namen *Cascarilla amarilla* del Rey, gelbe Königschina, mit Recht früher in hohem Ansehen gestanden hat. *)

An diese Tafel reiht sich würdig die weit eigenthümlicher aussehende *Cinchona pitayensis* Weddell mit trugdoldenartigem Blütenstande, schön lilafarbenen Blumen, deren Röhre innen behaart ist, und ansehnlichen, von den auffallend stark entwickelten Kelchzähnen gekrönten Fruchtkapseln.

Diesen wichtigsten Arten, *C. Ledgeriana*, *C. officinalis* und *C. pitayensis*, folgen in eben so schön colorirten Tafeln noch 4 Formen der *Calisaya*, welchen in practischer Hinsicht nur untergeordnete Bedeutung zukommt, da sie neben der *Calisaya Ledgeriana* von der Cultur aufgegeben sind, nämlich die sogenannte Schuhkraft'sche *Calisaya*, die *Calisaya javanica*, *Calisaya anglica* und *C. Josephiana*. Die langröhrigen weissen Blüten und derb lederigen, unterseits mit vielen Blattgrübchen versehenen, aber ganz kahlen Blätter dieser letztern Pflanze boten, wenigstens in Howard's Gewächshause, recht auffallende Merkmale dar, so dass sie mindestens als eine gut ausgeprägte Form der eigentlichen *Cinchona Calisaya* gelten muss. Die in chemischer Hinsicht so sehr ausgezeichnete Ledger'sche *Calisaya* zeigt sich, auffallend genug, botanisch so wenig eigenthümlich, dass es unmöglich ist, einen wahrhaft bezeichnenden Zug herauszugreifen, welcher sie unzweideutig von der eigentlichen *Calisaya* unterscheidet. So wenigstens urtheilt Ref. nach Vergleichung einer Anzahl getrockneter Exemplare, der erwähnten Beschreibungen und der prächtigen Abbildungen, die wir Howards Werke verdanken.

*) Vergl. Flückiger, Pharmakogn. 393 und Weddell, Uebersicht 17.

Den Beschluss dieses letztern bilden *Cinchona grandiflora* Ruiz et Pavon, welche richtiger zu dem Genus Buena zu zählen ist, ferner nicht colorirte Bilder von *Cinchona Calisaya* Var. β . *microcarpa* Weddell und der sogenannten *Calisaya* von Santa Fé, vielleicht einer Form von *C. lancifolia*, und endlich zwei photographische Ansichten von Chinapflanzungen in den Blauen Bergen (Nilagiri) in Britisch Indien, nämlich der 1863 angelegten Dodabetta-Pflanzung 7800 Fuss über Meer, aus *Cinchona officinalis*, und der Denison-Pflanzung bei Neddivuttum, in 6200 Fuss Höhe, aus *Cinchona succirubra* bestehend.

Letztere ist historisch denkwürdig, weil diese Pflanzung, im Sommer 1867, die erste war, welche Rinde cultivirter Chinabäume auf den Weltmarkt geliefert hat.**) Fügen wir noch bei, dass J. E. de Vrij schon am 16. März 1859 in Bandong auf Java eine Probe krystallisirten Chininsulfates aus dort gezogener Rinde dargestellt und an Pahnd, den Generalgouverneur von Niederländisch Indien, geschickt hatte,**) so liegen in diesen beiden Daten bedeutsame Marksteine der Geschichte der Fiebrerrindenbäume.

Die vorstehende kurze Uebersicht des Inhaltes der Howard'schen *Quinology of the East Indian Plantations* dürfte wohl genügen, um zu zeigen, dass auch die pharmaceutische Welt Ursache genug hat, dem Verfasser für diese neue Gabe zu danken, die in so glänzender Ausstattung nicht leicht aus einer andern Hand hervorgehen konnte. Nicht nur ist der Inhalt des Werkes an sich ein vielfach merkwürdiger, sondern er bietet auch zahlreichere weitere Anregungen dar.

*) Flückiger and Hanbury. *Pharmacographia*. London 1874. 314.

**) Private Erkundigung.

Ueber die Nachweisung und quantitative Bestimmung freier Schwefelsäure und Salzsäure im Essig, Citronensaft und ähnlichen Flüssigkeiten.

Von O. Hehner. *)

Obgleich schon viele Methoden zur Entdeckung und Bestimmung freier Mineralsäuren im Essig empfohlen worden sind, so scheint mir doch noch keine allen daran zu machenden Anforderungen zu entsprechen. Diese Anforderungen sind erstens, dass eine einfache qualitative Probe die Frage, ob eine gegebene Menge Essig freie Mineralsäuren enthält oder nicht, endgültig beantwortet, so dass, wenn das Resultat verneinend ausfällt, keine quantitative Bestimmung erforderlich ist; zweitens, dass die Methode zu einer solchen Bestimmung die gehörige Genauigkeit besitzt; und drittens, dass die erforderlichen Reagentien jedem Chemiker leicht zu Gebote stehen.

Die ältern qualitativen Proben, wie z. B. die von Normandy, Muspratt etc. gründeten sich meist auf die verkohlende Wirkung der Schwefelsäure auf Papier oder andere organische Substanzen. So lesen wir: „Schwefelsäure kann entdeckt werden, wenn man mit einer in die betreffende Flüssigkeit getauchten Feder auf weisses Papier schreibt, dieses dann scharf trocknet und die Schriftzüge dabei schwarz werden;“ doch fügt der Verfasser zum Glück gleich hinzu: „wenn die Menge der Schwefelsäure mehr als 2 Procent beträgt“ (Muspratt). Ein Anderer lässt einen Tropfen der Flüssigkeit auf Papier fallen, denselben in starker Wärme trocknen und aus der Schwärzung der Stelle auf freie Schwefelsäure schliessen. Ein Dritter lässt eine Rohrzuckerlösung bis fast zum Kochen erhitzen, dazu ein wenig von der verdächtigen Flüssigkeit setzen, und aus der entstehenden Schwärzung auf freie Schwefelsäure schliessen. Alle diese Proben sind mehrseitig empfohlen worden, verdienen aber das ihnen ertheilte Lob keineswegs.

*) Pharm. Journ. and Transact., 11. Nov. 1876. p. 391.

Gewisse andere Proben sind eher der Beachtung werth, z. B. diejenige, wonach man den Essig im Wasserbade zum Syrup verdunsten, und diesen mit Weingeist behandeln soll, wobei die Sulphate zurückbleiben und die freie Schwefelsäure in Lösung geht. Allein der Weingeist nimmt auch Spuren der Sulphate auf; ist daher nur wenig freie Schwefelsäure zugegen, so kann man leicht einen Fehlschluss thun.

Wieder wurde empfohlen, in einem Theile des Essigs alle Schwefelsäure, die freie und die gebundene, mit Chlorbaryum zu bestimmen, einen andern Theil des Essigs einzuzüschern, um die freie Schwefelsäure zu verjagen, im Rückstande die Schwefelsäure der etwa vorhandenen Sulphate ebenfalls mit Chlorbaryum zu fällen, und aus der Differenz der beiden Bestimmungen die Menge der freien Schwefelsäure zu berechnen. Befriedigende Ergebnisse liefert aber auch dieses Verfahren nicht, denn der letzte Rest freier Schwefelsäure ist nur schwierig durch Hitze auszutreiben, die schwefelsauren Alkalien sind nicht ganz feuerbeständig, und lästig ist jedenfalls die doppelte Ausfällung mit Baryt.

Die Fälschung des Essigs mit Salzsäure betreffend, so empfiehlt Tresh ein ähnliches Verfahren, d. h. das Chlor in der ursprünglichen und in der eingeäscherten Flüssigkeit zu bestimmen. Die Schattenseiten desselben sind aber hier ebenfalls die Flüchtigkeit der Chloralkalien und die doppelte Ausfällung.

Endlich muss ich noch zweier andern Methoden gedenken, von denen die eine sich auf die Löslichkeit des oxalsauren Kalks in Mineralsäuren und dessen Unlöslichkeit in Essigsäure, die andere sich auf das Violettwerden des Methylanilins durch Mineralsäuren und dessen Indifferenz gegen organische Säuren gründet. Beide sind jedoch ziemlich werthlos; die erste, weil die Löslichkeit des oxalsauren Kalks von verschiedenen Umständen abhängt; die zweite, weil die Menge der Mineralsäuren gegenüber der Essigsäure gewöhnlich zu klein ist, um die erwartete Reaction deutlich hervortreten zu lassen. Nur wenn die fremde Säure verhältnissmässig viel beträgt, könnte man sich dieser beiden Methoden bedienen.

Da der Essig, ausgenommen er sei destillirt, nicht bloss Essigsäure und Wasser, sondern auch stets Kali- und Natronsalze mit organischen Säuren (Weinsteinsäure oder Essigsäure), sowie Chlornatrium enthält, so ist es natürlich, dass Schwefelsäure und Salzsäure, wenn man sie in kleiner Menge zusetzt, nicht mehr als solche d. h. frei im Essig bleiben, sondern eine ihr äquivalente Quantität Acetat oder Tartrat zersetzen. Befindet sich daher das eine oder andere der beiden letztern im Ueberschuss, so kann keine Spur einer Mineralsäure im freien Zustande vorhanden sein. Da die organischen Salze der Alkalien beim Einäschern in Carbonate verwandelt werden, so kann man mit Sicherheit behaupten, dass, wenn die Asche eines Essigs alkalisch reagirt, derselbe keine freie Mineralsäure enthält. Eine solche konnte ihm zugesetzt worden sein, aber sie ist durch Zersetzung der Acetate oder Tartrate gebunden. Wir haben so die möglichst einfachste qualitative Probe auf freie Mineralsäuren im Essig.

Reagirt die Asche neutral, so ist sehr wahrscheinlich freie Mineralsäure zugegen. Die Menge derselben lässt sich sehr genau auf folgende Weise ermitteln. Setzt man zu einer abgemessenen Quantität des verdächtigen Essigs ein abgemessenes Volum zehntel-normaler Sodalösung, und zwar etwas mehr als nöthig ist, um alle freie Säure abzustumpfen, verdunstet und äschert ein, so giebt die Alkalinität der Asche den Maassstab für die Menge der freien Schwefelsäure oder Salzsäure. Angenommen, man hätte 20 C.C. der Sodalösung gebraucht, und, nach dem Einäschern, durch Titiren mit einer Säure gefunden, dass die Alkalinität nunmehr 5 C.C. entspricht, so sind 15 C.C. der Sodalösung durch die Mineralsäure des Essigs neutralisirt worden.

Um den Neutralisationspunkt leichter zu erkennen, bedient man sich der Lackmustinctur als Indicator, und operirt wie folgt. Eine abgemessene Menge, z. B. 50 C.C. Essig versetzt man mit 25 C.C. zehntel-normaler Sodalösung (welche im Stande ist, 0,200 Proc. SO^3 zu neutralisiren), verdunstet in einer Platinschaale zur Trockne und äschert den Rückstand bei möglichst niedriger Hitze ein. Es ist nicht nöthig, die

die Asche ganz weiss zu brennen. Nun setzt man zu der Asche 25 C. C. zehntel-normaler Schwefelsäure, welche obigen 25 C. C. Sodalösung genau entspricht, erwärmt zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure, filtrirt, fügt ein paar Tropfen Lackmustinctur hinzu, und ermittelt den Gehalt an überschüssiger Säure durch zehntel-normale Sodalösung. Die dazu erforderliche Menge der letztern giebt direct den Gehalt des Essigs an freier Mineralsäure, denn 100 C. C. der Sodalösung entsprechen 0,49 g. $\text{SO}^3 + \text{HO}$.

Wenn mehr als 0,200 Proc. freier Mineralsäure zugegen sind, so kann es sich ereignen, dass 25 C. C. Sodalösung nicht ausreichen, alle freie Mineralsäure des Essigs abzustumpfen; in solchem Falle würden 25 C. C. Sodalösung erforderlich sein, das Filtrat zu neutralisiren. Man muss dann eine neue Probe mit einem grössern Zusatze von Sodalösung, z. B. mit 35 oder 40 C. C., zum Essig anstellen.

Ein Irrthum von 1 C. C. Sodalösung würde bei 50 C. C. Essig nur einen Irrthum von 0,0098 Proc. an freier Mineralsäure, als $\text{SO}^3 + \text{HO}$ gedacht, verursachen; aber bei der Ausführung erhält man genauere Resultate, wie die nachstehenden Versuche darthun.

Man stellte einen Essig dar durch Verdünnen reiner Essigsäure bis zu einem Gehalte von 5,475 Proc. und fügte noch 1 Proc. Zucker hinzu, welcher den organischen Rückstand der nicht destillirten Essige repräsentiren sollte. Zu vier Portionen dieses Essigs setzte man so viel zehntel-normale Schwefelsäure, als resp. 0,2, 0,1, 0,05 und 0,025 Proc. entsprechen, und bezeichnete sie mit I, II, III und IV. Zu 50 C. C. von I setzte man 30, zu 50 C. C. von II, III und IV je 25 C. C. zehntel-normaler Sodalösung, verdunstete jede Portion zur Trockne und äscherte sie ein.

Zu No. 1 setzte man 31 C. C. zehntel-normaler Schwefelsäure, erhitze und filtrirte; das Filtrat bedurfte 25,07 C. C. Sodalösung zur Neutralisation, entsprechend 0,10028 g. SO^3 oder 0,20056 Procent anstatt 0,2000 Procent. Irrthum, + 0,00056 Proc.

Zu der Asche No. II setzte man 25 C. C. Schwefelsäure; das Filtrat bedurfte 12,79 C. C. Sodalösung, entsprechend 0,05116 g. SO^3 oder 0,1022 Proc. anstatt 0,100. Irrthum, + 0,0022 Proc.

Die Asche No. III ebenso mit 25 C. C. Säure behandelt, verlangte 6,30 C. C. Sodalösung, entsprechend 0,0252 g. SO^3 oder 0,0504 Proc. anstatt 0,0500. Irrthum, + 0,0004 Proc.

Die Asche No. IV gleichfalls mit 25 C. C. Säure behandelt, verlangte 3,8 C. C. Sodalösung, entsprechend 0,0152 g. SO^3 oder 0,0304 Proc. anstatt 0,0250. Irrthum, + 0,0054 Proc.

Niemals war mithin der Irrthum grösser als 0,0054 Proc., und auch nur, wenn die gesammte Menge der freien Schwefelsäure nicht mehr als 0,025 Proc. betrug.

Da der Essig meist ein wenig Kochsalz enthält, welches durch die Einwirkung der freien Schwefelsäure in freie Salzsäure und schwefelsaures Natron übergeht, und da die Salzsäure ebenfalls zum Fälschen des Essigs angewendet werden kann, so machte man eine der obigen ähnliche Reihe von Experimenten mit Essig, welchem 0,2, 0,1, 0,05 und 0,025 Proc. Salzsäure zugesetzt worden war. Jede der vier Proben erhielt 25 C. C. Sodalösung u. s. w. Es ergab sich nun Folgendes.

I. Verbraucht 24,14 C. C. Sodalösung, entsprechend 0,08814 g. HCl oder 0,1763 Proc. anstatt 0,200. Irrthum, — 0,0237 Proc.

II. Verbraucht 14,03 C. C. Sodalösung, entsprechend 0,0512 g. HCl oder 0,1040 Proc. anstatt 0,100. Irrthum, + 0,0040 Proc.

III. Verbraucht 7,93 C. C. Sodalösung, entsprechend 0,02894 g. HCl oder 0,05789 Proc. anstatt 0,050. Irrthum, + 0,0079 Proc.

IV. Verbraucht 5,63 C. C. Sodalösung, entsprechend 0,0205 g. HCl oder 0,0410 Proc. anstatt 0,025. Irrthum, 0,016 Proc.

Hieraus folgt, dass, obgleich bei der Salzsäure der Irrthum grösser ausfällt, als bei der Schwefelsäure, die Resultate noch sehr günstig sind, denn die Differenz zwischen der

Theorie und Praxis übersteigt nicht 0,02 Proc. Die Versuche zeigen überdiess, dass der Gehalt an freien Mineralsäuren genauer alkalimetrisch, als auf andere Weise bestimmt werden kann.

Reiner destillirter Essig wurde mit essigsauerm Natron versetzt, und 100 C.C. erforderten dann (zur Sättigung der Asche) 0,1065 g. SO^3 , entsprechend 26,62 C.C. zehntel-normaler Schwefelsäure.

50 C.C. dieses künstlichen Essigs wurden mit 12,5 C.C. zehntel-normaler Schwefelsäure versetzt und eingäschert. Die Asche reagirte nicht nur neutral, sondern schwach alkalisch, was, wie man erwartete, die Abwesenheit freier Schwefelsäure im Essig bewies. Die Alkalinität entsprach 0,0085 g. SO^3 ; die Rechnung verlangte 0,0065 SO^3 .

Zu 50 C.C. desselben Essigs setzte man 6,25 C.C. zehntel-normaler Schwefelsäure. Die Alkalinität der Asche entsprach 0,0643 Proc. SO^3 , statt 0,0565 Proc.

Zu neuen 50 C.C. desselben Essigs setzte man 3,13 C.C. zehntel-normaler Schwefelsäure. Alkalinität der Asche = 0,0776 Proc. SO^3 , statt 0,081 Proc.

Die aus diesen Versuchen zu ziehenden Schlüsse ergeben sich von selbst. Die Alkalinität einer Asche nimmt genau in dem Verhältniss ab, wie die Menge der zugesetzten Säure steigt; und alkalische Reaction ist das sicherste Zeichen, dass der Essig keine freie Schwefelsäure enthält.

W.

Decoctum cort. Chinae fuscae, regiae et rubrae, vom chemischen und therapeutischen Gesichtspunkte aus.

Von J. Broeker,

Apotheker erster Classe am Reichshospitale zu Utrecht. *)

Welche wesentlichen Bestandtheile enthält Decoctum Chinae fuscae und wie viel beträgt der Gehalt an Chinin und Cinchonin in 8 Unzen Abkochung, welche mit 12 Unzen

*) Aus Haaxman's Nieuw Tydschrift voor wetensk. Pharmacie, mitgetheilt von Th. Husemann.

Wasser aus einer Unze Rinde bereitet ist? Ein in der angegebenen Weise nach den Regeln der Kunst gefertigtes Decoct wurde mit einer hinreichenden Menge Kalkhydrat zur Bindung der Chinasäure und des Chinaroths und zur Freimachung der Basen gut und wiederholt geschüttelt, digerirt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, sorgfältig getrocknet, zu Pulver verrieben und mit reinem Aether behandelt. Der ätherische Auszug war nur wenig gefärbt, der Kalkniederschlag dagegen dunkelroth. Nach Ablauf von etwa 24 Std. wurde der Aether von dem Präcipitat durch Schütteln, Abgiessen und Filtriren sorgfältig gesammelt, die Operation noch einige Male wiederholt und der Aether verdunstet; derselbe hinterliess einen unbedeutenden Rückstand, welcher auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure sofort verschwand. In dieser concentrirten, sauren, stark bitter schmeckenden Lösung entstand durch frisch bereitetes Chlorwasser und nachfolgenden Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss deutliche Grünfärbung. Das mit Aether behandelte Präcipitat wurde nach sorgfältigem Trocknen mit Spiritus von 0,828 spec. Gew. behandelt. Nach freiwilliger Verdunstung hinterblieb eine deutlich krystallinische Masse, welche alle Eigenschaften des Cinchonins zeigte, doch war das in Alkohol Gelöste nicht immer reines Cinchonin, vielmehr trat hie und da auch eine deutliche Reaction auf Chinin auf. Quantitativ bestimmt ergab sich in der Abkochung 0,41 % Cinchonin und 0,31 % Chinin. Die zur Abkochung benutzte Rinde war Cortex Chinae Huanuco.

Cortex Chinae Regiae Calisaya. — Ein in gleicher Weise bereitetes Decoct lieferte 0,31 % Cinchonin und 1,15 % Chinin.

China rubra dura s. suberosa. — In einem unter den nemlichen Gewichtsverhältnissen bereiteten Decocte fand sich 0,88 — 0,93 % Cinchonin und 1,15 — 1,20 % Chinin.

Bei der Bestimmung der Alkaloide wurde in allen diesen Fällen auf Chinidin und Cinchonidin keine Rücksicht genommen, da die geringe Quantität dieser Nebenalkaloide ohne Bedeutung für den Werth der Rinden sein kann. Die

benutzten Chinarinden wurden so angewendet, wie sie gewöhnlich in der Apotheke aufbewahrt und benutzt werden.

Das Resultat weiterer vergleichender Untersuchungen über den Alkaloidgehalt von Abkochungen aus den drei Chinarinden mit oder ohne Zusatz von Säure ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Gehalt an Chinin und Cinchonin in 8 Unzen Decoct von Cort. Chinae fusc. aus 1 Unze Bast bereitet:

$1\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Gran oder 0,10 — 0,15 %	Cinchonin
und - - - - -	Chinin (Spuren)

Summa $1\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Gran oder 0,10 — 0,15 % Alkaloïde.

Gehalt an Chinin und Cinchonin in 8 Unzen Decoct von Cort. Chinae regiae, aus einer Unze Rinde bereitet:

— Gran oder — %	Cinchonin (Spuren)
und 1 - - - 0,2 -	Chinin

Summa 1 Gran oder 0,2 % Alkaloïde.

Gehalt von Chinin und Cinchonin in 8 Unzen Decoct von Cort. Chinae rubrae, aus 1 Unze Rinde bereitet:

1 Gran oder 0,20 %	Cinchonin,
und 3 - - - 0,60 -	Chinin

Summa 4 Gran oder 0,80 % Alkaloïde.

Gehalt an Chinin und Cinchonin in 8 Unzen Decoct von Cort. Chinae fuscae, gemischt und gekocht mit 2 Drachmen Acid. hydrochlor.

$1\frac{1}{2}$ Gran oder 0,31 %	Cinchonin,
und $5\frac{1}{2}$ - - - 1,15 -	Chinin

Summa 7 Gran oder 1,46 % Alkaloïde.

Gehalt an Chinin und Cinchonin in 8 Unzen Decoct von Cort. Chinae rubrae, gemischt und gekocht mit 2 Drachmen Acid. hydrochlor.

$4\frac{1}{4}$ — $4\frac{1}{2}$ Gran oder 0,88 — 0,93 %	Cinchonin,
und $5\frac{1}{2}$ — $5\frac{3}{4}$ - - - 1,15 — 1,20 -	Chinin

Summa $9\frac{3}{4}$ — $10\frac{1}{4}$ Gran oder 2,03 — 2,13 % Alkaloïde.

Gehalt an Chinin und Cinchonin in 8 Unzen Decoctum Corticis Chinae fuscae, gemischt und gekocht mit 2 Drachmen Acid. hydrochlor.

2	Gran oder	0,41 %	Cinchonin,
und 1 $\frac{1}{2}$	- - -	0,31	- Chinin

Summa 3 $\frac{1}{2}$ Gran oder 0,72 % Alkaloïde.

Die ausgekochte und darauf getrocknete graue China-rinde zur Alkaloïdbereitung zu benutzen, lohnt der Mühe nicht, weil eine Verarbeitung auf Cinchonin wegen der äusserst geringen Verwendung dieses Alkaloïds unräthlich erscheint. Bei Decoctum Corticis Chinae regiae bleibt unter gewöhnlicher Bereitung eine Menge Alkaloïd in der Rinde zurück, während unter Beihülfe von einer Säure fast die ganze Menge von Alkaloïden ausgezogen zu werden scheint. Der Rückstand bei der Bereitung des Decocts aus grauer Chinarinde gab zum zweiten Male ausgekocht keine wägbare Menge Alkaloïde, darauf aber mit Salzsäure behandelt, lieferte derselbe noch 0,15 % Alkaloïde. Feines Pulverisiren der Chinarinden giebt keine bessern Resultate. Die Anwendung von Schwefelsäure statt Salzsäure bei der Abkochung der Chinarinden liefert eine geringere Menge von Alkaloïden. Die in der tabellarischen Uebersicht erwähnte China fusca war ein Gemenge von China Loxa und China Huanuco, welches verhältnissmässig wenig Alkaloïde enthielt, während eine andere braune China, China de Lima, etwas bessere Resultate giebt. Dasselbe lieferte im gewöhnlichen Decoct 0,10 % Alkaloïd, mit Säure 0,05 — 0,20 Chinin und 0,20 — 0,25 Cinchonin.

In Ganzen kann man übrigens, wenn der Alkaloïdgehalt überhaupt als maassgebend für die Wirkung der Decocte betrachtet werden kann, nicht verkennen, dass für solche die Königsrinde den Vorzug verdient.

Die Bereitung von sogenanntem Quinium, aus Java-rinden von schlechtem Aussehen, wie sie sich nicht für den Verkauf eignen, aus Rinden abgestorbener Chinabäume, Zweig-

rinden u. s. w. verspricht für die Arzneikunde als Ersatzmittel für Chinin von wesentlicher Bedeutung zu werden. Die therapeutischen Versuche, welche Dr. Luchtmans mit diesem Präparate angestellt hat, lieferten sehr ermuthigende Resultate. Nach mündlichen Mittheilungen des jetzt in Utrecht wohnenden Arztes leistet Quinium bei Quotidiana und Tertiana dasselbe wie Chinin, steht ihm aber bei Quartana nach. Moens hat das nach seiner Methode in Weltevreden dargestellte Präparat analysirt und fand in 100 Th. desselben 17,20 Chinin, 4,53 Chinidin, 7,90 Cinchonin, 1,10 Cinchonidin, 20,45 amorphe Chinabasen, 4,60 Chinovin, 1,05 unorganische Bestandtheile (Asche) und 15,83 Wasser. Ein Präparat mit 51,18 % Chinabasen verdient gewiss alle Aufmerksamkeit, zumal da etwas mehr als $\frac{1}{3}$ Chinin darunter sich befindet, welches allerdings in seiner Wirksamkeit höher als die Nebenalkaloide steht. Nach Versuchen in Ostindien, welche an 2472 Pat. ausgeführt wurden, von denen 846 mit Chininum sulfuricum, 664 mit Chinidinum sulfuricum, 403 mit schwefelsaurem Cinchonidin und 559 mit Cinchoninsulfat behandelt wurden, war das Resultat ein negatives unter 1000 Fällen 7 mal beim Chinin, 6 mal beim Chinidin, 10 mal beim Cinchonidin und 25,5 mal beim Cinchonin.

Untersuchungen von Nahrungsmitteln.

Von E. Reichardt in Jena.

Prüfung des Weines auf Glycerin.

Bei den jetzt mehr und mehr räthlichen und empfohlenen Untersuchungen der Nahrungsmittel auf Verfälschungen ist es sehr wünschenswerth, die Zahl der zu bestimmenden Stoffe zu erweitern, um dadurch die Anhaltepunkte für eine Beurtheilung zu vermehren. Die Untersuchungen der Weine kann nun sehr gut und genau auf das Glycerin ausgedehnt werden, dessen Gegenwart in den gegohrenen Getränken zuerst

von Pasteur*) erwiesen wurde. Die Menge des Glycerins im Wein ist keineswegs so unbedeutend. Pasteur giebt an, dass 1 Liter Wein 1—1,5 g. Bernsteinsäure und 6 bis 8 g. Glycerin enthalte.

In neuerer Zeit wird jedoch das Glycerin als Versüssungsmittel des Weines gebraucht (Scheelisiren) und werden dann 1—3 Vol. Proc. d. h. 1—3 Litres auf 100 Litres Wein zugefügt.

Pasteur behandelt den Abdampfückstand des Weines, das Extract, mit einem Gemisch von Alkohol und Aether und bringt dadurch Bernsteinsäure, wie Glycerin in Lösung. Nach Entfernung des Weingeistes soll dann mit Kalkwasser neutralisirt, bei gelinder Wärme wiederverdunstet und abermals mit Alkohol — Aether behandelt werden, wobei der bernsteinsäure Kalk geschieden und reines Glycerin gelöst wird, was dann nach dem Verdunsten des Filtrates in gelinder Wärme hinterbleibt.

Diese Bestimmung habe ich dahin vereinfacht und nur für das Glycerin in Anwendung gebracht, dass ich dem Wein-extracte sofort Kalk (gelöschten) zufüge, bis zum schwachen Vorwalten. Hierdurch werden Bernsteinsäure, auch Zucker, in die in Alkohol unlöslichen Kalkverbindungen überführt. Kocht man den Trockenrückstand sodann mit Alkohol (90%) aus, so hinterbleibt beim Eindunsten des Filtrates im Wasserbade das Glycerin völlig rein und fast farblos, auch bei Rothweinen. Gegenversuche ergaben sehr übereinstimmende Resultate und zwar erhielt ich fast stets mehr noch als Pasteur. Die Zahlen, welche in einer grösseren Abhandlung bald folgen werden, ergeben bei völlig reinen Weinen 0,978—1,667 Proc. Glycerin, immerhin würde ein künstlicher Zusatz von demselben leicht durch die Vermehrung zu erkennen sein.

Bei gallisirten Weinen findet sich in der alkoholischen Lösung gleichzeitig der von Neubauer beobachtete Dextrin

*) Memoires sur la fermentation Alcoolique Annal. de Chimie et Phys. 1860. T. 58. p. 323.

ähnliche Körper, leicht erkennbar in der Verdickung des Abdampfrückstandes. Derselbe kann dann noch vom Glycerin geschieden werden durch wiederholte Behandlung mit absolutem Alkohol, oder auch etwas Zusatz von Aether, wo sodann dieser aus dem Stärkezucker herrührende Körper hinterbleibt.

Darstellung der Phosphorsäure.

Von Krauthausen, Apotheker in Epe, Westphalen.

Im Archiv der Pharmacie Jahrg. 1876. S. 531 empfiehlt Prof. G. F. H. Markoe - Boston eine neue Methode zur Bereitung der Phosphorsäure unter Zuhülfenahme von Brom und Jod.

Dieser Aufsatz veranlasst mich, meine vieljährigen Erfahrungen, bezüglich der Darstellung von Phosphorsäure, ebenfalls mitzutheilen, um so mehr, als dabei die Verwendung fremdartiger Substanzen ausgeschlossen ist, ohne dass eine Gefahr der Explosion zu befürchten sei, welche nach der vom Verfasser des Aufsatzes empfohlenen Methode, ungeachtet der Anwendung von Brom und Jod, dennoch stattgefunden hat, in Folge dessen ein Mitglied der dortigen Gesellschaft sogar verletzt worden ist. Das Verfahren, welches ich seit vielen Jahren mit stets sicherem Erfolge anwandte, ist Folgendes.

In einer geräumigen Retorte werden 16 Pfund, à 16 Unzen, Salpetersäure von genau 1,197 spec. Gew. gegeben, worauf man in dieselbe 16 Unzen Phosphor durch den Hals der auf einen Strohkranz in so schräger Lage gebrachten Retorte hinabgleiten lässt, dass selber schon unverzüglich in die durch die schräge Lage bis in den Hals reichende Säure untertaucht, wodurch sowohl die mögliche Entzündung des Phosphors, als auch dem etwaigen Zertrümmern der Retorte bei einem senkrechteren Hinabfallen der ziemlich schweren Phosphor-Stängelchen vorgebeugt wird.

Die Retorte wird nun in eine Sandkapelle auf eine etwa $\frac{3}{4}$ Zoll dicke Sandschicht gelegt, ohne selbe jedoch damit zu umhüllen, dann ein Schwefelsäure-Ballon, als Vorlage dienend, angefügt vermittelst eines gläsernen Vorstosses, dessen weiteres Ende über den Hals der Retorte geschoben wird, während das andere engere Ende des Vorstosses bis zur Mitte des Ballons hinabgeführt werden muss. Eine Lutirung ist an keiner Stelle anzubringen, damit den Gasen ein Abzug bleibe.

Ist Alles in dieser Weise vorgerichtet, so zündet man ein gelindes Feuer unter der Kapelle an und hält es so lange an, bis der Phosphor geschmolzen ist, und ein prasselndes Geräusch die stärker eingetretene Oxydation des Phosphors anzeigt: ist dieser Zeitpunkt eingetreten, was nach beiläufig 2 Stunden der Fall zu sein pflegt, so wird das Feuer entfernt und falls die Einwirkung sich dessen ungeachtet steigern sollte, was nur bei zu starkem Heizen stattfinden kann, so schiebt man einige kalte Ziegelsteine in den Ofen, wonach die fernere Oxydation des Phosphors sich selbst überlassen wird. Nach etwa 4 bis 5 Stunden hört das prasselnde Geräusch auf, die Entwicklung von salpetrigsauren Dämpfen lässt allmählich nach, so dass der Inhalt der Retorte sichtbar wird und erkennen lässt, dass ca. $\frac{3}{4}$ bis $\frac{7}{8}$ des Phosphors verschwunden, resp. in Phosphorsäure, umgewandelt sind. Die Retorte wird nun mit Sand umschüttet und das Feuer unter der Kapelle wieder angezündet, worauf die Erhitzung so lange fortgesetzt wird, bis die Salpetersäure grösstentheils abdestillirt ist und der Inhalt der Retorte klar und farblos erscheint. Nach völligem Erkalten giesst man die in der Retorte enthaltene syropsdicke Phosphorsäure, deren Gewicht 3 Pfund und 10 bis 12 Loth beträgt, in eine Porzellanschale aus, worin dieselbe so lange erhitzt wird, bis durch Ueberhalten eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabes keine sichtbaren Nebel mehr wahrzunehmen sind, mithin jede Spur Salpetersäure verflüchtigt ist. Das Gewicht der Phosphorsäure beträgt dann 3 Pfund 3 bis 4 Loth; dasselbe wird nun, nach vorheriger Verdünnung mit etwa der 3fachen Menge destillirten Wassers, durch einen anhaltenden Strom Schwefel-

wasserstoffgas vom Arsenikgehalt befreit, wenn vorhanden, was für gewöhnlich der Fall zu sein pflegt.

Die Menge des in 16 Unzen Phosphors vorkommenden Arseniks, beziehentlich in der daraus erzeugten Phosphorsäure, ist sehr verschieden, — die Quantität des bei den oft wiederholten Arbeiten erhaltenen Schwefel-Arseniks, schwankte zwischen 36 und 104 g.

Nach der Fällung des Schwefelarseniks trennt man davon die Phosphorsäure durchs Filtrum, stellt dieselbe sodann in gelinder Wärme, bis der Geruch von Schwefelwasserstoff völlig verschwunden ist, filtrirt nochmals, um etwa nachträglich ausgeschiedene Spuren Schwefelarsenik, so wie den durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs gebildeten Schwefel zu entfernen, wonach die Phosphorsäure mit destillirtem Wasser bis zum spec. Gew. von 1,130 verdünnt wird. (Pharm. bor. edit. 7.).

Das absolute Gewicht der aus 16 Unzen Phosphor gewonnenen Phosphorsäure von 1,130 beträgt 13 Pfund und 24 bis 26 Loth.

Die überdestillirte, zur Oxydation von 1 Pfund Phosphor verwandte Salpetersäure von 1,197, wiegt, je nach der Dauer der Destillation, 13 Pfund und einige Loth, deren spec. Gew. zwischen 1,120 bis 1,130 wechselt.

Dieser Säure, soviel einer concentrirteren Säure zugemischt, dass selbige das spec. Gewicht von 1,197 wieder erreicht, ist zu erneuerten Oxydation von Phosphor zu verwenden.

Kann grade kein Gebrauch von grösseren Mengen Phosphorsäure gemacht werden, so lässt sich die vom Phosphor abdestillirte Salpetersäure nach vorheriger Rectification derselben auch anderweitig verwenden, z. B. zur Darstellung von Hydrarg. oxyd. rubr. etc.

Bei einer Rectification der zur Oxydation von 16 Unzen Phosphor gebrauchten Salpetersäure bleibt durchschnittlich $\frac{3}{4}$ bis 1 Loth syropsdicker Phosphorsäure in der Retorte zurück, entstanden durch Oxydation der mit der Salpetersäure gleichzeitig übergegangenen phosphorigen Säure.

Zum sicheren Gelingen der Darstellung von Phosphorsäure ist Folgendes zu beachten:

1) Darf das spec. Gew. der zur Bereitung der Phosphorsäure zu verwendenden Salpetersäure 1,197 weder übersteigen, noch niedriger sein, weil im 1. Falle die Einwirkung eine zu heftige werden könnte, während bei einem geringeren spec. Gew. die Oxydation des Phosphors ungemein verlangsamt wird. —

2) Muss die Salpetersäure frei von Schwefelsäure, Salzen, Eisenoxyd und dergleichen sein, weil diese Verunreinigungen selbstredend in die Phosphorsäure übergehen würden.

3) Ist ein grosser Gehalt von Salzsäure in der Salpetersäure zu vermeiden, da dieselbe zu einer stürmischen Oxydation des Phosphors Veranlassung geben kann.

4) Ist es räthlich, den Phosphor, vor dem Eintragen in die Salpetersäure, etwa 24 Stunden, in mit Salzsäure angesäuertem Wasser in Berührung zu bringen, um das an der Oberfläche der Phosphor-Stängelchen bisweilen abgelagerte Eisen oder Zinn in Lösung zu bringen, wonach ein Abspülen des Phosphors mit dest. Wasser vorzunehmen ist.

Wenn im Handel keine Salpetersäure von der angedeuteten Reinheit für einen mässigen Preis zu beschaffen war, dann habe ich es stets vorgezogen, die Salpetersäure direct durch Destillation des Salpeters mit conctr. Schwefelsäure von 1,840 — 1,844 zu bereiten. Bei Verwendung von 30 Pfund Salpeter und derselben Quantität Schwefelsäure erhielt ich durchschnittlich 20 Pfund Salpetersäure von 1,490 bis 94 spec. Gew. und 35 bis 36 Pfund Bisulphat, als Rückstand, welche mittelst 25 bis 26 Pfund Pottasche neutralisirt, ca. 47 Pfund Kali sulph. cryst. liefern.

Die Destillation dauert 30 bis 40 Stunden, diesselbe geht bei nur mässiger Hitze recht leicht von Statten.

Der Gehalt an Salzsäure in dieser Salpetersäure lässt sich mittelst $\frac{1}{2}$ Loth Höllenstein meistens völlig ausfällen, wenn Salpeter in Broden verwendet war, während bei der käuflichen Säure dazu mindestens das doppelte an Höllenstein für 20 Pfund erforderlich war. —

Schliesslich kann ich nicht unerwähnt lassen, dass bei Rectificationen von Flüssigkeiten mit hohem Siedepunkt, z. B. bei mehreren Säuren, häufig ein stossweises Kochen stattfindet, in Folge desselben ein Theil der destillirenden Flüssigkeit dampfförmig entweicht, so dass die Arbeit nicht selten ganz aufgegeben werden muss, wenn die Gefahr des Zertrümmerns der Destillations-Gefässe vermieden werden soll. Dieser Uebelstand ist leicht zu verhüten, dadurch, dass man der zu destillirenden Flüssigkeit vorher einige Büschel eines recht langfaserigen Asbests beifügt, wodurch beim Kochen jedes Stossen ausbleibt und die Destillation einen ruhigen Verlauf nimmt.

Essigsäure - Bestimmung.

Von Dr. Carl Jehn in Geseke.

Eine einfache und sehr schnelle Bestimmung des Essigs auf seinen Procentgehalt an Essigsäureanhydrid wird in der hiesigen grossen Essigsprittfabrik von L. Goldschmidt ausgeführt. Dieselbe beruht auf der Zersetzung von NaHCO^3 durch den betreffenden Essig und Messung des entwickelten Volums CO^2 . Hieraus lässt sich dann nach bekannter Methode sehr leicht die äquivalente Menge $\left. \begin{matrix} \text{C}^2 \text{H}^3 \text{O} \\ \text{C}^2 \text{H}^3 \text{O} \end{matrix} \right\} \text{O}$ berechnen.

Für die Technik ist, um auch durch jeden Nichtchemiker die Bestimmung ausführen lassen zu können, folgende Einrichtung getroffen: In einen mit Kautschukpfropfen geschlossenen und mit Gasleitungsrohr versehenen Glashafen wird eine beliebige (natürlich hinreichende) Menge Bicarbonat geschüttet, ein genau 10 C.C. des zu untersuchenden Essigs enthaltendes Gläschen hineingestellt und nach Verschluss des Glashafens durch Umschütteln die Kohlensäureentwicklung eingeleitet. Die CO^2 tritt durch das Gasleitungsrohr in ein mit Wasser gefülltes und mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossenes Gefäss und vertreibt aus demselben natürlich ein entsprechendes Volum $\text{H}^2 \text{O}$, welches durch ein Abfluss-

rohr in einen calibrirten Cylinder fließt. Die Zahlen der Calibrirung geben die Procente an wasserfreier Essigsäure an. Es wäre der Conformität wegen sehr zu wünschen, wenn man in der Technik allgemein dazu überginge, bei den Essigsäureprocentbestimmungen $C^2H^4O^2$ zu Grunde zu legen. Die mitgetheilte und für die Technik genügend scharfe Methode ist so schnell ausführbar, dass Hunderte von Bestimmungen an einem Tage gemacht werden können.

Untersuchung von Ersatzmitteln für Milch, von Kraftmehl, Brod u. a.

Von A. v. Lösecke, Apotheker in Hildburghausen.

Unter der immer mehr wachsenden Menge von Ersatzmitteln der Milch für Säuglinge, von Stärkungsmitteln für Reconvalescenten und sonstigen präparirten Nahrungsmitteln ist die Wahl oft schwer und man wird daher häufig gefragt, welches das beste, das zweckmässigste sei.

Wenn nun auch jeder Producent sein Fabrikat als das vorzüglichste empfiehlt, so kann das doch nicht immer maassgebend sein, und da das eine Mittel diesem, das andere jenem Kinde mit besserem Erfolge als Nahrung dient, dem Einen dies, dem Andern jenes besser mundet, so kann also hauptsächlich nur der Versuch, die Erfahrung, genügende Auskunft geben, während die Analyse darüber zu urtheilen nicht ausschliesslich im Stande ist, wenn sie auch über die zweckmässige Zusammensetzung und über die Menge der einzelnen Bestandtheile Aufschluss giebt. In den meisten Fällen sind bei den Empfehlungen die Analysen der Präparate mit angegeben und sie müssen wenigstens annähernd das Mittel repräsentiren; es würde zuviel verlangt sein, wenn das Präparat ganz genau das eine Mal wie das andere Mal ausfallen sollte.

Abgesehen von dem Zwecke, die Zusammensetzung einiger neuen Präparate kennen zu lernen, war die Controle bei

solchen, deren Analysen bereits bekannt sind, nicht ohne Interesse und wurden desshalb verschiedene der erwähnten Kunstproducte, sowie auch einige Brodsorten einer Untersuchung auf Protein, Asche, Fett, Kohlehydrate und Wasser unterworfen. Dieselbe geschah in ähnlicher Weise wie sie bei der Untersuchung von Pilzen (cf. Arch. d. Ph. 1876 9. 133) befolgt ist. Liebig's Kindernahrung in eingedickter Form und Malzextract wurden mit einer gewogenen Menge reinen und völlig ausgetrockneten Sandes vermischt und dann bei 100° C. getrocknet. Es empfiehlt sich hierbei mindestens das 3—4fache von den Extracten zu nehmen, da ohne solchen Zusatz das völlige Austrocknen und Ausziehen seine Schwierigkeiten hat.

Soweit Vergleiche möglich waren, zeigten sich meine Untersuchungsergebnisse übereinstimmend mit denen Anderer. Die grösste Abweichung beobachtete ich bei dem Nestlé'schen Kindermehl. Während Apotheker Dr. Müller 10,00 % Protein fand, ergeben meine Bestimmungen 8,38 und 8,46, also im Mittel 8,42 %. Die Differenz im Aschengehalte war geringer. Gegen meine Erwartung zeigte sich in der Liebig'schen Kindernahrung in Extractform der Proteingehalt nicht bedeutend; bei der Bereitung derselben ex tempore wird er wahrscheinlich grösser sein, da durch die Klärung des Auszuges, ähnlich wie beim Malzextracte, ein gewisser Theil davon zurückgehalten wird. Verschieden modificirte Bereitungsweisen werden auch Präparate mit verschiedenem Gehalt liefern.

Von dem Erbsenpurée und Kraftsuppenmehl aus der Fabrik von condensirten Suppen (Rud. Scheller in Hildburg-hausen) ist das Mittel von 3, resp. 4 Bestimmungen angegeben. Beide Präparate verdienen ihres ausserordentlichen Wohlgeschmacks und ihrer Leichtverdaulichkeit wegen die grösste Verbreitung, und wenn auch der Proteingehalt etwas geringer ist als der von „Leguminose“ und „Kraft und Stoff“, so wird dieses Minus durch die grössere Billigkeit gegenüber den letzteren bedeutend aufgewogen.

Liebig's Kindernahrung und Malzextract sind aus der Fabrik von Ferd. Scheller in Hildburghausen.

Die Resultate der Untersuchungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Was- ser- gehalt. %	Auf wasserfreie Substanz berechnet			
		Protein	Asche	Fett	Kohle- hydrate
Kindermehl von Faust & Schuster in Göttingen	6,00	12,19	1,91	3,61	82,29
Dasselbe nach Prof. v. Usler & Dr. Polstorf	6,73	12,34	1,92	85,74	
Kindermehl von Nestlé in Vevey	5,00	8,42	1,68	5,14	84,43
Dasselbe nach Apotheker Dr. Müller	—	10,00	1,80	88,20	
Kindermehl von Giffey & Schiele nach Dr. Ziureck	6,51	11,29	1,87	86,66	
Arrow-Root-Kinderzwieback von H. Schmidt	6,66	8,75	0,96	2,49	87,79
Kraftgries von Timpe	5,31	10,90	1,58	87,52	
Kleberbiscuit nach?	9,10	49,90	2,20	3,60	40,20
Liebig's Kindernahrung in Extractform von F. Scheller	27,43	5,53	2,01	Spur	92,46
Malzextract von F. Scheller	15,00	5,99	1,87	Spur	92,14
Leguminose, Hauptbestandtheil Bohnenmehl	9,00	25,88	2,63	1,37	70,12
Kraft und Stoff von der deutschen Warte für Gesundheitspflege in Eisenach	10,00	23,38	3,55	1,72	71,35
Kraftsuppenmehl, Hauptbestandtheil Erbsenmehl von R. Scheller	6,66	21,71	3,32	2,02	72,95
Erbsenpurée von R. Scheller	4,94	21,38	8,84	25,03	44,85*
Pumpnickel	44,44	10,84	2,12	0,75	86,29*
Kommissbrod	42,94	8,48	1,65	0,88	88,99
Gemischtes Brod I.	36,04	7,86	0,81	0,78	90,55
II.	40,34	7,05	1,19	0,15	91,61
Milchbrod	28,08	10,12	0,79	1,29	87,80
Semmel	31,85	4,06	0,79	0,18	94,97

*) incl. Faserstoff.

Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Dorpat.

Bestimmung der Alkaloïde in den Chinarinden.

Von Edwin Johanson, Assistenten am pharm. Institut zu Dorpat.

In der Absicht den Alkaloidgehalt einer grösseren Reihe von amerikanischen Chinarinden der an diesen Drogen reichen Sammlung des Dorpater pharmaceutischen Institutes zu bestimmen, griff ich zu der von J. C. B. Moens in der Nieuw Tydschrift voor de Pharmacie in Nederland 1875 p. 161 publicirten und im Arch. d. Pharm. 1876 p. 24 reproducirten Methode, welche, da sie auf alle anwesenden Alkaloïde in den Chinarinden gleichzeitig Rücksicht nimmt, für genannten Zweck am geeignetsten schien.

Zu diesem Behufe galt es sich nicht allein mit der keineswegs einfachen Prüfungsmethode bekannt zu machen, sondern auch zu sehen, ob dieses Verfahren, nach welchem Moens für die javanischen Chinarinden so schöne Resultate, die später auch von den Chininproducenten anerkannt und bestätigt wurden, erzielte, ebenso für alle anderen Chinarinden anwendbar wäre.

Schon von vornherein wurde mir klar, dass die Aussicht auf gute Resultate nicht unbedeutende Uebung voraussetze, mir schien es aber dann auch nicht sehr schwierig hinter die Modificationen zu kommen, welche in den einzelnen Fällen bei verschiedenen Rinden anzubringen seien. Zuversichtlich ging ich an die Arbeit, die Schwierigkeiten aber, auf die ich stiess, erlaube ich mir im Folgenden mitzutheilen.

Um mich im Gebrauch der Methode zu üben, wählte ich das sehr feine Pulver einer China Boliviana-Rinde, von welchem ich 50 g., genau nach Moens Verfahren arbeitend, in Untersuchung nahm und nach Anbringung der nöthigen Correcturen nachstehende Zahlen gewann:

Chinin und Cinchonidintartrat	0,7503 g. = 1,6929 %.
Eventuell auf Chinin berechnet	0,6092 - = 1,3744 -
Chinin (amorph) gefunden	0,5830 - = 1,3153 -

Conchinin 0,0680 g. = 0,1534 %.
 Amorphes Alkaloïd, Cinchonin etc. 0,4461 - = 1,0065 -

Diese Zahlen beziehen sich auf bei 120° getrocknete Rinde, von welcher 1,3459 g. bei dieser Temperatur 1,1935 g. hinterliessen. Der Wassergehalt der lufttrocknen Rinde betrug demnach 11,32 % und 50 g. des Rindenpulvers entsprechen 44,3233 g. bei 120° getrockneter Substanz.

Ferner kam es darauf an zu prüfen, ob die Methode auch bei gleicher Behandlung verschiedener Proben ein und derselben Rinde übereinstimmende Resultate lieferte. Dazu machte ich 2 weitere Untersuchungen mit je 25 g. desselben Rindenpulvers, darauf namentlich achtgebend, dass alle Operationen in ganz gleicher Weise, mit möglichst gleichen Mengen Flüssigkeiten, bei gleichen Temperaturen und gleicher Einwirkungs-dauer der Extractions- und Fällungsmittel etc. geschahen.

Es fanden sich:

	I.	II.
Doppeltartrate	0,4161 = 1,8776 %.	0,3667 = 1,6547 %.
Chinin (eventuell)	0,3379 = 1,5247 -	0,2978 = 1,3438 -
Chinin (amorph)	0,0470 = 0,2121 -	0,0480 = 0,2165 -
Conchinin	0,0296 = 0,1335 -	0,0103 = 0,0465 -
Cinchonin, amorph.		
Alkal. etc.	0,0061 = 0,0275 -	0,0255 = 0,1151 -

Wenn Moens auch ausdrücklich betont, dass die Resultate der Analysen keine absolut genauen seien und dass die Bestimmung je nach der Art der Rinde vielfach modificirt werden muss, so sind doch die Ergebnisse der voraufgehenden Untersuchungen, namentlich beim Vergleiche der ersten mit den beiden folgenden und auch die Mengen der einzelnen Alkaloïde in den letzteren, trotz gleicher Behandlung ein und derselben Rinde, so weit abweichend, dass die Ungenauigkeiten weit über die Grenzen des Zulässigen für den erwünschten Zweck hinausgehen. Es konnten die variablen Grössen nicht allein auf Rechnung der Ungeübtheit in der mir noch fremden Methode bezogen werden, zumal ich mir dessen bewusst war, das eine wie das andere Mal gearbeitet zu haben.

Sie mussten, zum Theil wenigstens, in Fehlerquellen, welche die Methode selbst bietet, zu suchen sein. Allerdings mochten sie auch dadurch entstanden sein, dass vielleicht die Dauer der Extractionen, wenn ich die erste Analyse den beiden anderen gegenüberhalte, nicht dieselbe war und später vielleicht die angewandten Waschwässer oder der Aether bei den Ausschüttlungen etc. nicht in demselben Verhältnisse zur Verwendung kamen, ja es war möglich, dass auch Temperatureinflüsse mitwirkten.

Vergleicht man die beiden letzten Analysen mit einander, die ja doch unter ganz gleichen Umständen zu gleicher Zeit gemacht wurden, so sind hier die Unterschiede auch schon so auffallend, dass es mir geeignet erschien, nochmals eine zweite Versuchsreihe anzustellen, bei der ich, auf alle vermutheten Mängel Rücksicht nehmend, mich bemühte, den Fehlern auf die Spur zu kommen.

Ehe ich zu dem Verfahren übergehe, welches ich hierbei einschlug, will ich noch zwei Analysen anführen, welche Stud. O. Donker nach dem Moens'schen Verfahren, bei gewissenhafter und genauer Arbeit ausführte.

Stud. Donker untersuchte die China Carthagena und fand in je 50 g., entsprechend 44,4525 g. bei 120° getrockneter Substanz:

Chinin	0,1580 g. = 0,3554 %.	0,1740 g. = 0,3914 %.
Cinchonidin	1,3783 - = 3,1006 -	0,5490 - = 1,2350 -
Conchinin	0,2680 - = 0,6029 -	0,3660 - = 0,8233 -
Cinchonin	0,2750 - = 0,6186 -	0,3560 - = 0,8008 -
Amorph. Alk.	0,0230 - = 0,0511 -	0,1070 - = 0,2407 -

Zur Mittheilung dieser beiden Analysen glaube ich deshalb auch verpflichtet zu sein, damit ein Beleg dafür geboten sei, dass nicht die Individualität eines Einzelnen in den Vordergrund trat.

Die Analyse Moens zerfällt in zwei Haupttheile: 1) In die Extraction und Absonderung der Alkaloïde in Summa und 2) in die Trennung der einzelnen Alkaloïde von einander.

A. Zur Controle des ersten Theiles der Untersuchung wählte ich die China Calisaya in drei Proben zu 25 g., die

ich genau nach der Angabe mit Aetzkalk und Alkohol extrahirte. Das rückständige Rindenpulver wurde wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen und es wurden dann die Filtrate mit Sodalaugé gefällt. Um zu reinigen, wurden die Niederschläge abermals in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, filtrirt und nochmals wie vorhin gefällt. Dann wurde auf tarirten Filtern gesammelt, ausgewaschen und gewogen, während die Filtrate und Waschwässer jeder Probe vereinigt mit Aether ausgeschüttelt wurden. So resultirten: Aus den Fällungen für I) 0,5898 g. = 2,36 %, II) 0,7980 g. = 3,19 %, III) 0,6403 g. = 2,52 %. Aus den Aetheraus-schüttlungen für I) 0,1390 g. = 0,56 %, II) 0,1307 g. = 0,52 %, III) 0,1488 g. = 0,60 %. Es war demnach nach der Extraction mit Alkohol etc. noch eine beträchtliche Menge Alkaloid im Pulver zurückgeblieben.

B. Der abfiltrirte alkoholische Rindenauszug soll mit Schwefelsäure neutralisirt, nach 24 Stunden Stehens filtrirt und abdestillirt werden. Bei diesem 24stündigen Stehen scheiden sich aus der alkoholischen Flüssigkeit nach der Neutralisation mit Schwefelsäure nicht unbedeutende Bodensätze ab. Die China Boliviana gab mir hierbei einen Niederschlag, der beim Verbrennen verhältnissmässig sehr wenig Asche hinterliess, in schwefelsaurer Lösung stark fluorescirte, mit Gerbsäure und Kaliumquecksilberjodid Fällungen und deutliche Chlor-Ammoniak-Reaction gab. Aus 50 g. der Bolivianarinde erhielt ich, nachdem ich den Niederschlag zweimal in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und durch Soda gefällt hatte 0,6216 g. = 1,2432 % Alkaloid.

In den drei Versuchen mit der China Calisaya löste ich die Niederschläge in schwefelsäurehaltigem Wasser, filtrirte, fällte mit Sodalaugé, schüttelte die Filtrate mit Aether aus und verdunstete diesen. Die Niederschläge waren stark gefärbt und wurden vereinigt mit den Rückständen aus den ätherischen Lösungen in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, filtrirt und wieder mit Sodalaugé gefällt. Die Filtrate wurden mit Aether ausgeschüttelt.

Die Niederschläge wogen:

I) 1,0261 g. = 4,10 %, II) 0,9370 g. = 3,75 %, III) 0,9530 g. = 3,81 %.

Die Aetherausschüttlungen gaben:

I) 0,0885 g. = 0,35 %, II) 0,0780 g. = 0,31 %, III) 0,1051 g. = 0,42 %.

Vorschriftsmässig soll der Retortenrückstand nach dem Abdestilliren des Alkohols in einer Porzellanschale erhitzt werden, bis aller Weingeist verflüchtigt worden, dann soll nach dem Abkühlen, Filtriren, Nachwaschen der Schale und des Filters mit 2 % schwefelsäurehaltigem Wasser und Fällen des Filtrates mit Sodalaugé erfolgen.

Es ist hierbei nicht zu vergessen, dass bei Anwendung eines so starken Alkohols (94 %), wie die Vorschrift verlangt, nach dem vollständigen Verjagen desselben nur eine extractdicke Masse zurückbleiben kann, die nothwendigerweise vor der Filtration mit Wasser verdünnt werden muss. Hierbei bleiben auf dem Filter harzartige Massen zurück, welche bisweilen etwas von den Alkaloïden so eingeschlossen enthalten, dass die zum Nachwaschen dienende verdünnte Schwefelsäure sie nicht zu lösen im Stande ist.

Diese harzigen Substanzen löste ich in schwefelsäurehaltigem Alkohol, übersättigte mit Sodalaugé, dampfte ein, löste dann in schwefelsäurehaltigem Wasser, übersättigte wieder mit Sodalaugé und schüttelte mit Aether aus, der alles Alkaloïd aufnahm. Die verdunsteten Aetherausschüttlungen wogen:

I) 0,0132 g. = 0,0528 %, II) 0,0115 g. = 0,0460 %, III) 0,0122 g. = 0,0488 %.

In dem ganz gleichen Falle gab mir die China Boliviana nur Harz und Farbstoff, dagegen keine Spur von Alkaloïden.

Nach 24stündigem Stehen sollen die gefällten Alkaloïde abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt werden, von welchem gewöhnlich 10 C.C. genügen sollen.

Beachtet man die Löslichkeit des Aethers in Wasser, so muss man schon ohne Experiment zugeben, dass die bezeichnete Aethermenge nicht genügen kann, um bei der einmaligen

Ausschüttelung alles Alkaloid zu lösen. 3, 4, ja 5 mal habe ich das Ausschütteln mit neuem Aether wiederholen müssen, ehe derselbe verdunstet, keinen Alkaloidrückstand mehr gab.

Die letzten Fällungen wogen:

I) 0,6620 g. = 2,65%, II) 0,5963 g. = 2,39%, III) 0,6995 g. = 2,80%.

Die Aetherausschüttlungen gaben:

I) 0,0695 g. = 0,28%, II) 0,0710 g. = 0,28%, III) 0,0704 g. = 0,28%.

Rechnet man die verloren gegangenen Alkaloidmengen der Methode zu den gewonnenen, so würden sich als Summen ergeben:

I) 10,35%, II) 10,49%, III) 10,48%, während die einzelnen Summen der nach der Methode verloren gehenden Alkaloidmengen für

I) 1,8566, II) 1,9552, III) 1,8594 g. betragen und sich die gefundenen auf

I) 0,7315, II) 0,6673, III) 0,7699 stellen würden.

Das Verhältniss der gewonnenen Alkaloïde zu den verlorenen stellt sich den Procenten nach wie:

I) 2,93 : 7,42 oder wie 1 : 2,53.

II) 2,67 : 7,82 - - 1 : 2,93.

III) 3,08 : 7,40 - - 1 : 2,40.

Im Mittel wurden den Rindenproben 3,25% Alkaloïde zu wenig entzogen und bei der Reinigung, um sie zur Trennung vorzubereiten, gingen weitere 4,30% verloren.

Ich will keineswegs behaupten, dass die Fehler bei Bearbeitung der Chinarinden immer diese bedeutende Höhe erreichen werden, sondern bin, blicke ich auf die Alkaloidmenge, welche Schwefelsäure aus der alkalisch-alkoholischen Lösung aus der China Boliviana niederschlug, durchaus zur Annahme geneigt, dass sie bei verschiedenen Rinden eben auch ganz verschieden sein werden. —

C. Um den zweiten Theil der Arbeit, d. i. die Trennung der einzelnen Alkaloïde von einander ausführen zu können, musste auch hier geprüft werden, wie sicher die erhofften

Resultate sich erweisen würden. Zu dem Zwecke stellte ich mir ein Gemisch dar, welches aus folgenden Quantitäten der Alkaloide*) bestand:

Chinin	0,9143 g.
Cinchonin	0,7668 -
Conchinin	0,2275 -
Cinchonidin	0,8322 -
	<hr/> 2,7408 g.

Dieses Alkaloidgemisch wurde im Becherglase unter Zusatz von Salzsäure gelöst, erhitzt, neutralisirt, filtrirt, mit Seignettesalz versetzt etc. etc. mit einem Worte genau nach der Vorschrift verfahren.

Der Tartratniederschlag, bei 120° getrocknet, wog 2,4565 g. Durch die Trennung der Doppeltartrate gewann ich aus dem Aether 1,2776 g. In diesem Rückstande liessen sich aber Krystalle von Cinchonidin bemerken und es musste die weitere Scheidung erfolgen, bei welcher 0,8868 g. Chininsulfat oder 0,7703 g. Chinin gefunden wurden. Aus dem Filtrate von den Doppeltartraten waren 0,0408 g. Chinin, aus dem Filtrate von der letzten Trennung 0,048 g. Chininsulfat und aus dem Waschwasser 0,0145 g. Chininsulfat, welche beiden letzteren zusammen 0,0543 g. Chinin entsprechen würden, hinzuzurechnen. Die Summe des gefundenen Chinins ist demnach 0,8654 g. Es stellte sich also ein Deficit von 0,0489 g. oder 5,35 % des verarbeiteten Chinins heraus.

Durch Subtraction des Chininquantums (0,7703 + 0,0543) von dem durch Aether gelösten Alkaloidgemische (das Cinchonidin war vollständig in Lösung gegangen) erhielt ich 0,4530 g. für Cinchonidin. Das Deficit beläuft sich hier auf 0,3792 g. oder 45,57 %.

*) Das zu diesen Versuchen nöthige Chinin und Cinchonin habe ich mir aus käuflichen Präparaten durch Reinigung dargestellt. Conchinin wurde aus einem von Jobst bezogenen Sulfate des Alkaloides bereitet und das Cinchonidin war gleichfalls von Jobst bezogen.

Das Conchinin wird aus dem Filtrate von den Tartraten als Conchininjodhydrür, welches bei 100° getrocknet 0,3377 g. wog, gefällt. Durch Multiplication des gefundenen Gewichtes mit 0,7168 erhält man die Menge des reinen Conchinins. Die Rechnung ergiebt 0,2421 g. oder 0,0146 g. mehr, als in Arbeit genommen wurde, mithin + 6,42 %.

Aus dem letzten Filtrate wird durch Sodalauge das Cinchonin gefällt. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wog 0,1640 g. Die enorme Menge des Fehlenden beträgt 0,6028 g. oder 78,61 %.

Gefunden:		
Chinin	0,9143 g.	0,8654 g. = 94,64 %.
Cinchonidin	0,8322 -	0,4530 - = 54,43 -
Conchinin	0,2275 -	0,2421 - = 106,42 -
Cinchonin	0,7668 -	0,1640 - = 21,39 -
<hr/>		
	2,7408 g.	1,7245 g. = 62,92 %.

Von der ganzen Alkaloïdmenge hatten sich nur 62,92% wiedergefunden. Es kam nun darauf an nachzuweisen, wo das Fehlende geblieben war. Ich bereitete mir ein neues Untersuchungsobject, aus folgenden, bei 110° getrockneten Alkaloïden bestehend:

0,4714 g. Chinin.
0,3155 - Cinchonidin.
0,5159 - Conchinin.
0,9858 - Cinchonin.
<hr/>
2,2886 g.

Dieses Gemisch wurde mit soviel verdünnter Salzsäure, als zur Lösung erforderlich war in Wasser zu 50 C.C. Flüssigkeit gelöst, bis fast zum Sieden erhitzt, genau mit Ammoniak neutralisirt, mit 1 g. gepulverten Seignettesalz versetzt, etwas eingeengt, nach 24 Stunden filtrirt und mit 5 C.C. Wasser nachgewaschen. Bei 120° getrocknet, betrug das Gewicht der Doppeltartrate 0,8285 g.

Im Folgenden will ich das Verfahren selbst detaillirter anführen, um an den betreffenden Stellen besser zeigen zu

können, wo die Methode mit meiner Untersuchung und den Resultaten nicht in Einklang zu bringen war.

Zur Trennung der Doppeltartrate wurde der Niederschlag mit möglichst wenig Salzsäure enthaltendem Wasser, mit welchem zuerst das Filter extrahirt worden war, in Lösung gebracht, mit 8 C. C. Aether überschichtet, mit Sodalauge übersättigt und ausgeschüttelt.

Es erweist sich hierbei aber die Menge des Aethers viel zu gering; derselbe wird mit dem ausgeschiedenen Alkaloïde dicklich und trennt sich auch in den vorgeschriebenen 2 Tagen Stehens nicht in der Weise ab, dass eine Scheidung leicht bewerkstelligt werden kann. Bei Anwendung bedeutend grösserer Mengen Aethers wird wiederum vom Cinchonidin so viel gelöst und in das Chinin hineingebracht, dass in jedem Falle eine zweite Scheidung, d. i. die Trennung des Cinchonidins vom amorphen Chinin vorgenommen werden muss, was die Methode nicht allein umständlicher und zeitraubender macht, sondern, wie bei jeder verlängerten Procedure, eine neue Fehlerquelle zuführt.

Um nun den Aether besser abtrennen zu können, zog ich es vor, nach dem Schütteln Niederschlag und Flüssigkeit auf ein tarirtes Filter zu bringen und den gut verschliessbaren Trichter mit einer Glasplatte zu bedecken. Der Niederschlag wurde mit einer neuen Menge Aethers nachgewaschen und letzterer zum Ausschütteln des wässrigen Filtrates benutzt, welches dann so lange mit Aether behandelt wurde, bis einige Tropfen dieses beim Verdunsten keinen Alkaloïdrückstand gaben.

Nach dem Verdunsten des Aethers soll der Chininrückstand mit etwas Wasser abgespült werden, um etwa anwesende Natronsalze zu entfernen. Dieses gelingt allerdings mit jenen Theilen derselben, die sich an den Rändern des Rückstandes befinden, ein anderer Theil wird aber von dem Alkaloïde eingeschlossen und ist daher nicht entfernbar. Practischer scheint mir daher, die vereinigten Aetheraus-schüttlungen mit destillirtem Wasser durch Schütteln zu waschen und das Waschwasser, wie vorhin das Filtrat, mit

etwas Aether zu behandeln, um keine Einbusse an Alkaloid zu erleiden.

Nach dem Verdunsten des Aethers erhielt ich als amorphes, gummiähnliches Chinin 0,2917 g., welche mit den 0,0270 g. Chinin als Correctur aus den 45 C.C. Flüssigkeit von den Tartraten (für jeden C.C. 0,0006 g. Chinin berechnet) 0,3187 g. oder 67,61 % des verarbeiteten Chinins ergeben würden. Es waren also 0,1527 g. oder 32,39 % Chinin zu wenig gefunden worden.

Aus den mit Salzsäure gelösten Tartraten war durch Sodalaugung eine beträchtliche Fällung entstanden, die mit Aether behandelt das Cinchonidin zurücklassen sollte, welches hier dem Gewichte nach 0,4511 g. oder 142,98 % der in Arbeit genommenen Menge betrug. Es stellt sich demnach ein Plus an Gewinn und zwar um 0,1356 g. oder 42,98 % heraus.

Addirt man die gefundenen Mengen des Chinins und Cinchonidins, so findet man die Summe 0,7698 auffallend sich nähern der Summe dieser beiden in Arbeit genommenen Alkaloïde, die 0,7859 g. beträgt. Es musste also die Trennung der Tartrate keine vollständige gewesen sein und das Deficit dürfte wohl in dem Filtrate von dem Tartratniederschlag vermuthet werden, obgleich die Correctur der Vorschrift schon berücksichtigt wurde. Vertheilen wir dieses Deficit von 0,0171 g. auf die 45 C.C. Filtrat, so ergibt sich die Correctur um 0,00038 g. höher, also nicht = 0,0006 g., sondern = 0,00098 g. für jeden C.C.

Es heisst in der Vorschrift, dass das Cinchonidintartrat in Wasser so schwer löslich sei, dass für dieses keine Correctur erforderlich wäre. Um mir hierüber Gewissheit zu verschaffen und zu sehen, ob die eben gefundene höhere Correctur nicht etwa theilweise auf Rechnung des Cinchonidins käme, löste ich etwa 0,5 g. Cinchonidin mit Salzsäure in Wasser, neutralisirte unter den vorhin angeführten Bedingungen mit Ammoniak und fällte durch 0,25 g. Seignettesalz. Den Niederschlag sammelte ich auf einem Filter und wusch andauernd mit Wasser nach, so dass ich sicher sein konnte, mein Niederschlag sei jetzt rein. Alsdann filtrirte ich, aufs

Neue übergossen, 100 C.C. Flüssigkeit ab, verdunstete diese und trocknete bei 110°. Ich fand 0,0662 g. Rückstand, welche auf 100 C.C. vertheilt für jeden derselben 0,000662 g. Cinchonidintartrat geben würden. Nun ist offenbar nach der Fällung noch mehr dieses Tartrates in Lösung, denn meine Flüssigkeit war ein rasch durchlaufendes Waschwasser gewesen, das keineswegs als gesättigte Lösung zu betrachten war.

Bei der Angabe der Schwerlöslichkeit des Cinchonidintartrates in Wasser tritt aber auch noch etwas Anderes in den Vordergrund, nemlich die Frage, warum sich nicht wieder das so schwer lösliche Cinchonidintartrat bilden sollte, wenn dasselbe mit Salzsäure in Lösung gebracht und aus dieser wieder mit Sodalauge gefällt wird. Es könnte dieses wohl a priori vorausgesetzt werden und bedurfte nur eines bestätigenden Versuches, zu welchem ich den eben erwähnten Niederschlag des Cinchonidintartrates benutzte. Derselbe wurde mit Salzsäure in Lösung gebracht, mit Chloroform versetzt und geschüttelt, dann Sodalauge im Ueberschuss hinzugegan und so oft mit neuen Mengen Chloroform geschüttelt, als dieses noch etwas aufnahm. Die verdunstete wässrige Flüssigkeit wurde mit Salzsäure in saure Lösung gebracht, deren eine Hälfte mit 2 Tropfen Kaliumcarbonatlösung (1:5) nach dem Schütteln und Stehen einen starken, krystallinischen Niederschlag von Kaliumbitartrat gab; die andere Hälfte wurde mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und erzeugte aus Chlorcalciumlösung auffallende Fällung.

Mit Berücksichtigung dieser Umstände hat der gewogene Cinchonidinniederschlag nicht seinen vollen Werth, indem er noch Tartrat enthält, welches für reines Cinchonidin veranschlagt wurde. Ich muss darum wieder auf das Filtrat von den Tartraten zurückkommen, welches den jetzt noch grösser erscheinenden Verlust an Cinchonidin enthalten muss und dieses an Aether nicht abgiebt.

Schreiten wir nun in der Arbeit weiter vor und zwar zur Bestimmung des Conchinins. Dieses soll aus dem Filtrate von den Tartratniederschlägen, welches 45 C.C. betrug, mit

6 procentiger Jodnatriumlösung gefällt werden und es sollen von dieser so viel C.C. verbraucht werden, als Decigramme Conchinin zu erwarten wären. Ich verwandte 6 C.C. der Lösung, engte etwas ein, filtrirte nach 24 Stunden, wusch zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol von 90 % aus. Nach dem Trocknen bei 100° wog das Conchininjodhydrür 0,6386 g. Diese Zahl multiplicirt mit 0,7168 ergiebt 0,4577 g. für reines Conchinin. Wiederum fehlen 0,0582 g. oder 11,28 % am verarbeiteten Conchinin, von dem nur 88,72 % wieder gefunden wurden.

Filtrat und Waschflüssigkeit vom Conchininjodhydrür wurden mit Sodalauge versetzt, zur Verflüchtigung des Alkohols verdunstet und weil die Concentration zu weit vorge-schritten war, musste mit etwas Wasser verdünnt werden. Filtrirt, abgewaschen und getrocknet wog das Cinchonin 1,1420 g. Von dieser Menge wäre das Chinin, welches vorhin bei der Fällung der Tartrate in Lösung blieb, abzuziehen. Wir hätten nun 1,1150 g. oder 112,65 % des verbrauchten Cinchonins in Anschlag zu bringen.

Soweit die Vorschrift. Vergleichen wir nun nochmals die gewonnenen Resultate mit dem, was wir hätten finden müssen, so ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

	Verbraucht:	Gefunden:		Verhältniss:
Chinin	0,4714	0,3187	67,61 %	1 : 0,6761
Cinchonidin	0,3155	0,4511	142,98 -	1 : 1,4298
Conchinin	0,5159	0,4577	88,72 -	1 : 0,8872
Cinchonin	0,9858	1,1150	112,65 -	1 : 1,1311
	2,2886	2,3425	102,36 %	1 : 1,0236

dass im Ganzen 0,0539 g. oder 2,36 % Alkaloïd nach der Vorschrift zu viel gefunden wurden. Wir haben aber schon gesehen, dass die Waschwässer noch einiges an Alkaloïd enthielten. Es musste nun noch untersucht werden, wieviel sich aus diesen werde gewinnen lassen.

Das vom Cinchonin Abfiltrirte wurde mit Aether ausgeschüttelt, dieser wurde mit Wasser gewaschen und verdunstet. Es resultirte ein Rückstand, dessen Gewicht 0,0130 g. oder 0,57 % sämmtlicher Alkaloïde betrug.

Was jetzt noch an Filtraten, Waschwässern etc. vorhanden war, wurde verdunstet, der trockne Rückstand mit Alkohol von 95 % ausgekocht und abfiltrirt, der Rückstand wurde mit Salzsäure angesäuert und wieder mit Alkohol von derselben Stärke ausgekocht. Die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten wurden unter Zusatz von Sodalaugé verdunstet, mit wenig Wasser behandelt und das Ungelöste abfiltrirt. Die so gewonnenen Alkaloïdrückstände waren von brauner Farbe, amorph, harzartig und wogen 0,2728 g., was 11,92 % der Gesamtmenge der Alkaloïde entspricht.

Diese eben gefundenen rückständigen Alkaloïde hinzugerechnet zum früher, nach der Vorschrift gefundenen, ergiebt 2,6283 g. oder 114,84 % und es stellt sich das Verhältniss der verbrauchten Alkaloïde zum gefundenen Quantum wie 1 : 1,1484.

Combiniren wir die letzte Analyse mit den Resultaten der Analysen des ersten Theiles der Arbeit, nemlich mit denen der China Calisaya, bei welchen im Mittel 0,7229 g. Alkaloïde gewonnen und 1,8904 verloren wurden, hätte man, wenn in demselben Verhältnisse der Alkaloïdgehalt nach der unveränderten Methode höher gefunden worden wäre wie hier, 0,7399 g. in Rechnung zu bringen und dieses würde einem Procentsatze von 2,96 entsprechen. Immerhin wäre damit ein Verlust von 7,49 % durch unvollkommene Extraction verknüpft gewesen und wäre diese Analyse als Norm für den Preis der Rinde zu Grunde gelegt worden, so hätte der Consument, allerdings auf Kosten des Producenten, mit dem Ankauf wohl zufrieden sein können.

D. Hatte auch die Trennungsmethode mir nicht die erhofften Genauigkeiten geliefert und waren hier und da Fehler mir in den Weg getreten, welche die Analyse für meinen Zweck unbrauchbar erscheinen liessen, so wollte ich schliesslich doch noch prüfen, wie sich denn die einzelnen Alkaloïde gegen die Fällungsmittel der Methode erhielten und zwar suchte ich die Alkaloïde möglichst unter dieselben Bedingungen zu bringen, unter denen sie sich in den vorhergehenden Versuchen befanden.

Zunächst untersuchte ich das Verhalten des reinen Chinins, von welchem 0,6265 g. (bei 110° getrockneter Substanz) mit der nöthigen Quantität Salzsäure gelöst, zum Sieden erwärmt, genau mit Ammoniak neutralisirt und dann mit 0,5 g. Seignettesalz nach dem Erkalten versetzt wurden. Nach so langem Verdunsten, bis sich in der Wärme noch kein Niederschlag bildete, und zweitägigem Stehen wurde filtrirt. Das bei 110° getrocknete Chinintartrat wog 0,5321 g. und diese mit 0,812 multiplicirt, wurden 0,4321 g. für reines Chinin ergeben. Rechnet man für das Filtrat und Waschwasser, im Ganzen 76 C.C. Flüssigkeit betragend, noch die Correctur von 0,0006 g. für jeden C.C., also 0,0456 g. Chinin hinzu, so hätten sich 0,4777 g. des Chinins wiedergefunden, welche nur 76,25 % des verarbeiteten Alkaloïdes ausmachen.

Das Filtrat schüttelte ich mit Aether aus. Da mir dieser aber nur sehr wenig des Tartrates aufzunehmen schien, stellte ich die Flüssigkeit bei Seite, um später, vielleicht vereinigt mit anderen Rückständen, das Alkaloïd wiederzugewinnen.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass bei der Chininbestimmung nicht eine Correctur von 0,0006 g. pro C.C., sondern eine, die mindestens 0,00196 g. beträgt, angebracht werden muss, denn der grösste Theil meiner Flüssigkeit war nur Waschwasser und hatte offenbar nicht die Concentration des Filtrates.

Vom Cinchonidin wurden 0,6532 g.*) mit der nöthigen Menge Salzsäure zu 40 C.C. Flüssigkeit gelöst, bis nahe zum Sieden erhitzt, genau mit Ammoniak neutralisirt und nach dem Erkalten mit 0,5 g. Seignettesalz versetzt. Durch einen Zusatz von Salzsäure wurde der Niederschlag wieder in Lösung gebracht, mit Aether überschüttet, mit Sodalaugé übersättigt und geschüttelt. Nach 2 Tagen wurde filtrirt, der Rückstand bei 110° getrocknet, gewogen und 0,4616 g. des Alkaloïdes gefunden. Als Correctur für jeden C.C. Aether sollen höchstens 0,006 g. gelösten Alkaloïdes zu ver-

*) Sämmtliche Alkaloïde waren bei 110° getrocknet worden; gleichfalls die wiedergewonnenen Quantitäten.

anschlagen sein, was für die 22 C.C. Aether dieses Versuches 0,132 g. ausmachen würde. In Summa wären also 0,5936 g. oder 90,88 % Cinchonidin wiedergefunden worden.

Das Filtrat wurde so lange mit Aether geschüttelt, als dieser noch etwas Alkaloidisches aufnahm. Die vereinigten Aetherausschüttlungen, mit Wasser gewaschen, wurden verdunstet, der Rückstand getrocknet und gewogen. Es fanden sich 0,0755 g. Alkaloid = 11,56 %. In Summa mit den früher gefundenen 102,44 %.

Wenn hier eine grössere Quantität des Alkaloides gefunden, als in Arbeit genommen wurde, so liegt die Erklärung dafür in dem früher Mitgetheilten, nemlich, dass unter obigen Umständen das Cinchonidin theilweise wieder als Tartrat fällt und für reines Alkaloid in Rechnung gebracht wird.

Leider hatte ich unterlassen, die erste Aetherüberschichtung auf die Quantität des gelösten Alkaloides zu prüfen und fühle mich daher ausser Stande die Richtigkeit der angegebenen Correctur zu bestätigen.

0,6253 g. Conchinin wurden in Wasser mit etwas Salzsäure gelöst, bis zum Sieden erhitzt, genau mit Ammoniak neutralisirt, nach dem Erkalten mit 0,1 g. Seignettesalz und dann mit 7 C.C. einer 6 % igen Jodnatriumlösung versetzt. Nach 24 Stunden wurde filtrirt, mit Wasser und Alkohol nachgewaschen, getrocknet und gewogen.

Der abfliessende Alkohol (90 %) schien etwas vom Niederschlage in Lösung zu bringen, wie sich aus seiner lebhaften Opalescenzen schliessen liess.

Durch Wägung wurden 0,8157 g. Conchininjodhydrür festgestellt, welche mit 0,7168 multiplicirt 0,5847 g. für reines Conchinin ergeben.

Das alkoholhaltige Filtrat vom Conchininjodhydrür wurde verdunstet, der Rückstand mit Wasser und Aether behandelt. Die Aetherausschüttlungen gaben nach dem Waschen mit Wasser und Verdunsten 0,0255 g. Rückstand. Letzterer war auch als Jodverbindung zu betrachten und die Summe dieser beiden Mengen Conchininjodhydrürs würde 0,8412 g.

ergeben, welche 0,6030 g. reinem Conchinin oder 96,43 % des verwandten Alkaloïdes entsprechen.

1,6630 g. Cinchonin wurden in Wasser mit dem genügenden Quantum Salzsäure gelöst, bis zum Sieden erhitzt, genau mit Ammoniak neutralisirt, mit 0,1 g. Seignettesalz und dann mit 1 C.C. der 6procentigen Jodnatriumlösung versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde Stehens wurde mit Sodalauge gefällt, nach 24 Stunden filtrirt, nachgewaschen und getrocknet. Die Wägung ergab 1,6693 g. oder 100,38 % Cinchonin.

Sämmtliche nachgebliebenen Flüssigkeiten wurden verdunstet, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht und abfiltrirt. Der Filtrerrückstand wurde mit Salzsäure in Lösung gebracht, mit Alkohol versetzt, gekocht und filtrirt.

Die beiden alkoholischen Filtrate verdunstete ich zur Trockne, nahm den Rückstand in Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure auf, überschichtete die unklare Lösung mit Aether, schüttelte, versetzte mit Sodalauge, schüttelte wieder und wiederholte dieses mit neuen Mengen Aethers einige mal. Nachdem die ätherischen Lösungen mit Wasser gewaschen worden waren, wurden sie verdunstet, wobei ein Rückstand von 0,0662 g. an Alkaloïden zurückblieb.

Die verarbeiteten Quantitäten des Chinins und Conchinins, d. h. derjenigen Alkaloïde, bei denen zu wenig gefunden wurde, addirt und mit den gefundenen Quantitäten dieser beiden Alkaloïde plus dem Rest aus den Rückständen verglichen, ergiebt ein Minus von 0,1049 g. oder 8,38 %. Die Summe sämmtlicher Alkaloïde mit der Summe des Wiedergefundenen verglichen ergiebt ein Minus von 2,32 %.

E. Da mir das Uebersetzen der Originalarbeit von Moens schwer wurde, hatte mir als Leitfaden für meine Untersuchungen das Excerpt aus der Arbeit im Jahresberichte über die Fortschritte der Pharmacognosie, Pharmacie und Toxicologie von Prof. Dr. G. Dragendorff (10. Jahrg. 1875. p. 99) gedient. Dasselbst ist „Soda loog“ mit „Sodalösung“ übersetzt worden, wesshalb ich bisher dafür immer das Natriumcarbonat anwandte. Th. Husemann setzt im Arch. d. Pharm. 1876. p. 24 dafür Natronlauge und um dem Vorwurfe zu

entgehen, dass meine Resultate darum unter sich und im Vergleiche mit denen von Moens so ungünstig ausfielen, stellte ich nochmals eine Controleversuchsreihe an, bei der ich mich der Natronlauge als Fällungsmittel bediente, im Uebrigen aber genau wie bei der letzten Versuchsreihe zu Werke ging.

Verarbeitetes Alkaloid	Wiedergewonnen	
	durch Fällung	aus den Flüssigkeiten
Chinin	0,2659	0,2055
Cinchonidin	0,1880	0,1727
Conchinin	0,2955	0,2530
Cinchonin	0,5730	0,6040
		0,0097
		0,0007
		0,0293
		0,0002

In Summa waren wiedergefunden worden:

Chinin	0,2152 g. =	80,93 %.
Cinchonidin	0,1734 - =	92,23 -
Conchinin	0,2823 - =	95,53 -
Cinchonin	0,6042 - =	105,44 -

Sämmtliche noch rückständige Filtrate und Waschwässer wurden eingeengt, wobei sie sich stark bräunten und beim Schütteln mit Aether den grössten Theil der gebildeten braunen Substanz abgaben, deren Gewicht 0,0200 g. betrug.

Vergleicht man die Summe der in Arbeit genommenen Alkaloïde, 1,3224 g., mit der der wiedergewonnenen, 1,2951 g., so findet man, dass 0,0273 g. oder 2,06 % sämmtlicher Alkaloïde zu wenig gefunden wurden.

Es scheint mir desshalb das Füllen mit Natronhydrat nichts vor dem mit Natriumcarbonat voraus zu haben, ja ich würde im Gegentheil sogar nach den Erfahrungen, die ich bis daher sammelte, entschieden das letztere vorziehen, weil dieses nicht jene energischen Einflüsse auf die Alkaloïde ausübt, durch welche die Lösungen gebräunt werden und schliesslich das tief dunkelbraun gefärbte Product in den Waschwässern und Filtraten entsteht.

Wenn ich die Resultate der voraufgehenden Untersuchungen überblicke, muss ich mit Moens das Bedauern aussprechen, dass hier, wo man es mit der Scheidung und quan-

titativen Bestimmung von vier oder fünf verwandten Alkaloïden zu thun hat, eine absolute Genauigkeit nur Wunsch bleibt, vor der Hand aber nicht erreichbar ist. Ja ich muss sogar nach der letzten Versuchsreihe mit den einzelnen Alkaloïden weiter gehen und behaupten, dass diese erwünschte Genauigkeit nicht einmal bei der Bestimmung eines einzelnen Chinaalkaloïdes haarscharf erreicht werden kann.

Was nun noch einzelne Punkte der Analyse betrifft, so müssen, wenn bei der Fällung der Doppeltartrate die erforderliche Menge des Seignettesalzes nach der Alkaloïdmenge modificirt, hier oder da die Flüssigkeiten bis zu gewissen Concentrationen gebracht, oder gewisse Mengen Aethers verwandt werden sollen, zunächst annähernde Analysen bei noch unbekannten Rinden, oder solchen mit wechselndem Alkaloïdgehalte vorausgehen, um danach die Erfordernisse normiren zu können. Wenngleich Moens einerseits bemerkt, dass man bei häufigen Analysen rasch lernt, wie und wo Abweichungen von der Methode anzubringen seien und wenn daraufhin der ferner Stehende diese Fähigkeit mit Leichtigkeit erringen zu können hofft, so muss ich doch annehmen, dass das nur nach mühseliger Arbeit annähernd geschehen könne.

Leider kann ich mich nicht rühmen alles Erforderliche kennen gelernt zu haben, um mit den nöthigen Variationen der Methode zu sicheren Schlüssen zu gelangen und aus diesem Grunde musste ich vorläufig von meinem Vorsatze, amerikanische Chinarinden nach der Methode von Moens zu untersuchen, abstehen.

Vielleicht giebt mein Aufsatz Anderen, welche mehr nach der Methode gearbeitet haben, Anlass, ihre Erfahrungen mitzutheilen und sich über die Vermeidung der von mir ange deuteten Fehler auszusprechen.

Prüfung von Trinkwässern auf ihren Gehalt an salpetriger Säure und organischen Bestandtheilen, womöglich unter Angabe einer neuen zuverlässigen Methode.

Von R. Hercher, d. Z. in Pyritz.

(Auszug aus der Preisarbeit für Gehülften 1876.)

Nach einer kurzen Einleitung, in welcher der Verfasser den hohen Werth der Trinkwasseruntersuchung im Allgemeinen, sowie besonders der Untersuchung des Wassers auf organische Substanzen und deren Zersetzungsproducte hervorhebt, geht er, nachdem er noch die ihm zu Gebote stehende Litteratur angeführt, direct auf den qualitativen Nachweis der salpetrigen Säure über. Er erwähnt zuerst die von Schönbein vorgeschlagene Methode, die darauf beruht, dass durch Schwefelleber entfärbte Indigolösung durch salpetrige Säure ihre Farbe theilweise wieder erhält. Von eigenen Versuchen in dieser Hinsicht sieht er ab, da die Methode sich schon als unbrauchbar erwiesen hat. Er unterscheidet dann die verschiedenen Untersuchungsarten in solche, die auf Abscheidung von Jod aus Jodiden, und solche, die auf der Oxydation leicht oxydirbarer Körper beruhen.

1) Abscheidung von Jod aus Jodiden.

Die zu diesem Zwecke angewandten Salze sind die Jodide: des Kaliums, Cadmiums und Zinks. Das einzuschlagende Verfahren ist bei allen drei Jodiden ziemlich gleich, es beruht darauf, dass das fragliche Wasser mit Stärkekleister, welcher eines der Jodide gelöst enthält, versetzt und darauf Schwefelsäure hinzugefügt wird. Eine Abscheidung von Jod — Bläuung des Stärkekleisters — beweist die Anwesenheit salpetriger Säure.

Da jedoch bei Anwesenheit organischer Substanzen etwa vorhandene Nitratre reducirt werden, so hat Fresenius eine Destillation des fraglichen Wassers mit Essigsäure vorgeschlagen. Verfasser constatirt durch eigene Versuche, dass die oben angegebene Reaction im Destillate sehr scharf auf-

tritt. Ebenso findet er durch seine Versuche, dass bei Anwendung von Zinkjodid die Reaction am empfindlichsten ist.

2) Oxydation leicht oxydirbarer Körper.

Als solche sind angeführt: Pyrogallussäure, Eisenoxydulsalze und Amidobenzoësäure. Die Reaction, welche durch Pyrogallussäure hervorgerufen wird — Auftreten stark gefärbter Huminkörper — steht an Empfindlichkeit weit gegen die Jodide zurück.

Verfasser hat die Reaction dadurch sehr scharf erhalten, dass er das fragliche Wasser fast bis zur Trockene eindampft, den Rückstand mit Alkohol aufnimmt, filtrirt und vorsichtig auf das mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzte Reagenz fließen lässt. Bei jeder leisen Bewegung sieht man dann röthlichgelbe Wellen entstehen.

Die Nachweisung der salpetrigen Säure durch Eisenoxydulsalz führt der Verfasser in der Weise aus, dass er das fragliche Wasser in ein Cylinderglas bringt, auf dessen Boden sich einige Eisenvitriol- und Salicylsäurekrystalle befinden, dann durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure die Salpetrigsäure frei macht und ruhig hinstellt. Bei Anwesenheit der letzteren bildet sich um die Krystalle ein röthlicher Hof, sind nur Spuren vorhanden, so tritt die Reaction erst nach längerer Zeit ein. Hinsichtlich der Empfindlichkeit dieser Methode giebt der Verfasser an, dass 0,00025 Millig. Salpetrigsäure in 100 C.C. Wasser noch deutlich angezeigt werden.

Die Versuche mit Amidobenzoësäure haben ergeben, dass sich damit 0,001 Millig. salpetrige Säure in 100 C.C. Wasser nachweisen lassen. Verfasser glaubt jedoch, diese Reaction als zu wenig charakteristisch verwerfen zu müssen.

Die quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure geschieht durch Vergleichen der auftretenden Farbennüancen bei der Zinkjodidreaction mit Flüssigkeiten von bestimmtem Nitritgehalt, sie kann daher nur eine annähernde genannt werden.

Ebenso ist die maassanalytische Bestimmung mit Chämäleonlösung als eine nur annähernd richtige zu bezeichnen; denn etwa vorhandene organische Substanzen wirken leicht störend ein. Alle übrigen vorgeschlagenen Methoden verwirft der Verfasser als völlig unbrauchbar.

Nachdem so die Bestimmung der salpetrigen Säure sowohl qualitativ als auch quantitativ abgehandelt ist, geht der Verfasser zur Nachweisung organischer Bestandtheile über.

Es fällt hier die qualitative mit der quantitativen Bestimmung zusammen. Zuerst wird die Bestimmung aus dem Glühverlust besprochen, dieselbe jedoch, weil sie unrichtige Resultate giebt, verworfen.

Die elementaranalytischen Methoden werden nur erwähnt, da zur Prüfung derselben die nöthigen Vorrichtungen gefehlt haben.

Da nun vorzugsweise die in Zersetzung begriffenen oxydablen organischen Substanzen in Frage kommen, so hat man aus der Quantität Sauerstoff, die zur Oxydation derselben nöthig, auf die Anwesenheit und auf die Menge solcher Substanzen zu schliessen gesucht. Hier sind nun zuerst die beiden gebräuchlichsten Methoden, die von Schulze-Trommsdorf und die von Kubel. Nach Prüfung derselben wird der Kubel'schen der Vorzug ertheilt.

Beide Methoden beruhen auf der Verwendung von übermangansaurem Kali.

Man hat gegen diese Art der Untersuchung Einwürfe erhoben und Verbesserungsvorschläge gemacht.

Bellamy verlangt 8 — 10 tägiges Stehenlassen des Wassers mit dem Reagenz und empfiehlt den Titre auf eine normale Arsenigsäurelösung zu stellen. Die mit dieser Methode gemachten Versuche haben dem Verfasser ergeben, dass die Anwendung derselben nicht zu empfehlen ist.

Fleck empfiehlt die Verwendung alkalischer Silberlösung: 100 C. C. Wasser werden mit titrirter Silberlösung gekocht und die Quantität der zersetzten Silberlösung durch Jodkalium festgestellt. Nur leicht veränderliche organische Substanzen

reduciren die alkalische Silberlösung, beständigere bleiben jedoch wirkungslos.

Da bei einem Trinkwasser vorzugsweise der Gehalt an leicht zersetzbaren oder schon in der Zersetzung begriffenen organischen Substanzen in Betracht kommt, so glaubt Verfasser, dass diese Methode ganz besondere Beachtung verdiene. Er führt eine Reihe von Bestimmungen an, die er tabellarisch zusammenstellt verglichen mit den nach Schulze-Trommsdorf und nach Kubel erhaltenen Resultaten.

An dieser Stelle wird auch des Vorkommens ausserordentlich grosser Mengen flüchtiger organischer Substanzen Erwähnung gethan und durch Beispiele belegt.

Wenn man nun auch in der oben gezeigten Weise Schlüsse auf grösseren oder geringeren Gehalt an in der Zersetzung begriffenen organischen Substanzen ziehen kann, so ist doch über die chemische Natur derselben nur wenig bekannt. Nach Lersch hat man bis jetzt nachgewiesen: Ameisensäure, Essigsäure, Propion-, Butter-, Quell- und Quellsäure, endlich Leucin und Tyrosin. Die vom Verfasser ausgeführten Untersuchungen haben nur Ameisensäure, Essigsäure, Propion- und Buttersäure als nachweisbar ergeben.

Eine weitere Untersuchungsart ist nicht angegeben, wohl aber noch auf die mikroskopische Prüfung hingewiesen. Durch das Mikroskop ist leicht die Anwesenheit noch lebender Organismen als Infusionsthierchen, Algen etc. zu entdecken. Das Vorkommen derselben schliesst die Verwendung als Trinkwasser von vornherein aus.

Zum Schluss sind zwei Tabellen angeführt, welche eine Uebersicht, der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate sowohl an salpetriger als auch an organischer Substanz angeben.

Neue Methoden sind nicht aufgefunden worden.

Ueber die Zersetzung von Phenol in der Glühhitze.

Von J. G. Kramers in Delft.*)

Als Material zu dieser Untersuchung diente theilweise reines krystallisirtes Phenol, theils durch Destillation gereinigte Carbolsäure von 99 % aus der Fabrik von Tromsdorff. Derjenige Theil, welcher zwischen 183 und 195° übergieng und beim Abkühlen fest wurde, konnte als hinreichend rein betrachtet werden und war höchstens noch mit etwas Kresol verunreinigt. Das durch Hinzufügen von etwas Wasser flüssig gemachte Phenol wurde in einer eisernen Gasleitungsröhre von einem englischen Zoll Weite in einem Hofmann'schen Ofen bis zum Rothglühen des Rohrs erhitzt, die in letzterem gebildeten weissen Nebel in ein Kühlrohr geleitet und in einem Glaskolben aufgefangen. In letzterem schied sich das Aufgefangene in zwei Schichten, von denen die oberste aus Wasser bestand, während die unterste in ihrem Aussehen vollständig Kohlentheer glich. Letztere wurde der fractionirten Destillation unterworfen, wobei von 80° an eine Flüssigkeit überzugehen anfang. Was von 80 — 200° und von 200 — 320° übergieng, wurde gesondert aufgefangen. Hierauf wurde die Retorte auf freier Flamme erhitzt. Es ergab sich dabei noch ein gelbes Destillat, das an der Luft grün wurde, während in der Retorte eine schwarze Masse zurückblieb, aus welcher Benzol noch eine schwarze zähe Substanz auszog, welche sich in Petroleumäther und in Alkohol theilweise auflöste. Bestimmte Verbindungen auf diese Weise zu isoliren, gelang indessen nicht.

Der von 80 — 200° übergegangene Theil wurde durch Destillation in 2 Portionen geschieden, je nachdem das Ueberdestilliren von 80 — 170° und von 170 — 205° geschah. Von der Portion mit niedrigerem Siedepunkt löste sich 1 Th. in Kalilauge auf. Die zweite Portion verschwand darin zum grössten Theil; der Rest wurde fest und mit dem bei 200

*) Nach dem Maandblad voor natuurwetenschappen, 1876. No. 9 mitgetheilt von Th. Husemann.

bis 320° Uebergangenen, welches ebenfalls mit Kalilauge ausgewaschen wurde, vereinigt. Durch Ansäuern der vereinigten Lösungen in Kalihydrat mittelst Schwefelsäure resultirte eine öartige Flüssigkeit, welche zwischen 180 und 200° vollständig überdestillirte und nichts anderes wie wenig unreinigtes Phenol darstellte.

Die bei $80—170^{\circ}$ übergegangene und von Phenol befreite Portion ging nach einigen Destillationen zum grössten Theil bei $80—85^{\circ}$ über. Dieses Liquidum war ohne Zweifel Benzol.

Von etwa 25 C.C. Flüssigkeit, welche noch zwischen 85 und 140° übergang, wurden durch wiederholtes Fractioniren 5 C.C. abgeschieden, welche bei $105—112^{\circ}$, während das Thermometer langsam stieg, übergangen, während der Rest der Flüssigkeit überdestillirte, ohne dass sich eine Andeutung für einen bestimmten Siedepunkt ergab. Der Theil, welcher von $105—112^{\circ}$ übergang, wurde 3 Tage hindurch mit einer Lösung von Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure gekocht, wobei sich 1 Th. nicht auflöste. Durch Schütteln der wässrigen Solution mit Aether und Verjagen des letzteren resultirt eine geringe Menge einer weissen Substanz, welche in Kalkwasser gelöst aus dieser Lösung durch Säure in kleinen Nadeln abgeschieden wurde, deren Schmelzpunkt bei 120° lag. Es ist dies der Schmelzpunkt der Benzoesäure und scheint daher die Gegenwart von Toluol bewiesen zu sein.

Es wurden nun die von Phenol befreiten und vereinigten Theile, welche bei $170—205^{\circ}$ übergegangen waren, mit einander der fractionirten Destillation unterworfen. Es ergab sich dabei eine Portion, welche von $208—225^{\circ}$ und eine kleinere Quantität, welche von $225—320^{\circ}$ übergang. In der Retorte blieb ein Rückstand, der mit der zuerst erhaltenen, bei der höchsten Temperatur übergegangenen Masse vereinigt wurde.

Der erste Theil, aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz bei 81° und löste sich in einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure beim Erwärmen auf, wonach beim

Abkühlen sich gelbe, bei 148° schmelzende Nadeln abschieden. Sowohl diesen Eigenschaften als dem Gerüche nach muss der Stoff für Naphtalin gehalten werden.

Die zwischen 225 und 320° übergangene Quantität wurde in 2 Portionen vertheilt. Die grösste derselben, auf dem Wasserbade in gesättigter alkoholischer Lösung von Pikrinsäure aufgelöst, schied sich beim Abkühlen in orangegelben Nadeln ab. Nach Zersetzung des Pikrats durch heissen Alkohol schieden sich in der Kälte weisse Blättchen ab, welche etwa bei 205° schmolzen. Aus der abgetrennten Mutterlauge dieser Krystalle, welche mit der Mutterlauge der erst erhaltenen Krystalle vereinigt wurde, setzten sich bei fractionirter Krystallisation noch weitere orangefarbene Massen ab, die auf dieselbe Weise mit Alkohol behandelt wurden. Es wurde so noch ein wenig von den weissen Blättchen erhalten, die bei fernerer Behandlung der übrig gebliebenen Flüssigkeit mit Alkohol nicht weiter resultirten. Durch Kochen eines Theiles der weissen Blättchen mit in Eisessig aufgelösten Chromtrioxyd, Füllen durch Wasser, Trocknen des entstandenen Niederschlages und Sublimiren desselben entstanden gelbe Nadeln, welche den Schmelzpunkt von 273° besaßen und offenbar Anthrachinon darstellen, so dass der bei 205° schmelzende Stoff als Anthracen zu betrachten ist.

Es gelang nicht neben dem Anthracen noch einen andern Stoff ausser Naphtalin (mit Anthracen verunreinigt, wodurch der Schmelzpunkt auf 83° stieg) zu erhalten, namentlich nicht Acenaphthen, zu dessen Abscheidung freilich wegen der geringen Menge nur fractionirte Krystallisation und Sublimation, nicht aber fractionirte Destillation verwendet werden könnte.

Die Bemühungen, aus der zweiten Portion des bei 225° bis 320° Uebergangenen das charakteristische Dibromdiphenyl zu gewinnen und dadurch die Gegenwart von Diphenyl zu erweisen, hatten kein Resultat. Es wurden dabei durch Einwirkung von Brom unter Wasser und wiederholtes Ausziehen des Products mit kaltem und warmem Weingeist kleine, bei 190° schmelzende Nadeln erhalten, welche sicher kein Dibromdiphenyl waren, aber wegen ihrer geringen Menge einer

genaueren chemischen Untersuchung nicht unterzogen werden konnten.

Die über 320° übergegangenen Substanzen wurden in Schwefelkohlenstoff aufgelöst. Durch Verdunsten des letzteren an der Luft entstand ein Krystallbrei, welcher auf einem Bunsen'schen Filter getrocknet wurde. Nach Reinigung durch Umkrystallisiren bestand der Rückstand aus grünlichen Blättchen, deren Schmelzpunkt und Reactionen (s. o.) sie als Anthracen nachwiesen.

Die von dem Anthracen abgezogene Mutterlauge setzte noch langsam kleine Krystalle ab, wurde jedoch nicht fest. In Alkohol löste sie sich fast gar nicht, wohl aber in alkoholischer Pikrinsäurelösung beim Erwärmen im Wasserbade. Eine solche Lösung setzte beim Abkühlen nadelförmige Krystalle ab, die durch anhängende theerartige Massen, deren Entfernung durch Umkrystallisiren nur theilweise möglich war, dunkelbraun gefärbt erschienen. Die Nadeln wurden desshalb durch Pressen zwischen Filtrirpapier so gut wie möglich gereinigt, durch Ammoniak zersetzt und der wachsartige Rückstand in Benzin aufgelöst, nach dessen spontaner Verdunstung mit braunem Oel getränkte Krystalle hinterblieben, die wiederum zwischen Filtrirpapier gepresst und sodann aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Der so erhaltene Stoff bildete farblose Blättchen, die bei 99° schmolzen, und gab mit Pikrinsäure in heissem Alkohol zusammen aufgelöst, beim Abkühlen orangegelbe Nadeln mit einem Stich ins Braune, welche bei 136° schmolzen. Die Annahme, dass dieser Stoff Reten sei, fand sich bei der Elementaranalyse nicht bestätigt, bei welcher 94,23 % C und 6,14 % H gefunden wurden, während die procentische Zusammensetzung des Retens 92,31 % C und 7,69 % H erfordert. Auch das Retenpikrat, welches noch dazu einen andern Schmelzpunkt (125°) besitzt,*) stimmt in seiner Zusammensetzung nicht mit dem Pikrat des in Rede stehenden Körpers überein, indem ersteres 50,54 % Reten einschliesst, während zwei Analysen des

*) Fritzsche, Journ. f. prakt. Chemie 75. p. 281.

vorliegenden Körpers 41,75 und 43,02 Kohlenwasserstoff ergaben. Die gefundenen Zahlen für den Kohlenwasserstoff sowohl als das Pikrat stimmen weit besser zu der Formel $C^{13}H^{10}$, isomer mit Fluoren, welche 93,97% C und 6,03% H und für das Pikrat 42,03% Kohlenwasserstoff fordert.

Der wichtigste von den aufgefundenen Stoffen ist ohne Zweifel das Benzol, welches A. W. Hofmann *) beim Leiten von Phenoldampf durch einen glühenden Flintenlauf nicht erhielt; obschon er geradezu den Versuch in der Absicht anstellte, um Benzol zu finden, bekam er doch nur Naphthalin. Zur Sicherheit des oben erwähnten neuen Resultates wurde 1 Th. der für Benzol gehaltenen Substanz mit rauchender Salpetersäure behandelt und dadurch Nitrobenzol erhalten, welches bei 205° — 210° überdestillirte. Bei Destillation mit Eisenfeile und Essigsäure resultirte eine Flüssigkeit, welche mit Chlorkalk Anilinreaction zeigte. An der Identität mit Benzol kann somit nicht gezweifelt werden. Baeyer hat gefunden, dass Phenol über glühendes Zink geleitet viel Benzol giebt. Möglicherweise konnte die Anwesenheit einer geringen Zinkmenge in der benutzten galvanisirten Gasleitungsröhre die Ursache zur Benzolbildung abgegeben haben. Es wurden die Versuche desshalb im kleineren Maassstabe mit einer Glasröhre wiederholt. Auch hier gelang es einige C. C. Benzol zu gewinnen, obschon der grösste Theil der Carbonsäure unverändert wiedergefunden wurde.

Bei dem ersten Versuche wurden ungefähr 4 Liter Phenol verbraucht, von denen etwa die Hälfte unverändert blieb. Die erhaltenen flüssigen Zersetzungsproducte betrugen etwa 1 Liter. Unter letzteren machte das Benzol ungefähr 400 C. C. aus, das Naphthalin 200 g. und der Retortenrückstand etwa $\frac{1}{2}$ Liter. Diese Verhältnisse sind jedoch nur approximativ, weil bei der Scheidung der einzelnen Producte viel verloren geht und die isolirten Mengen nicht als Maassstab gelten dürfen.

*) Ann. Chem. Pharm. Bd. 55. p. 205.

**) Dasselbe. Bd. 140. p. 295.

Es ist nicht unmöglich, ja sogar wahrscheinlich, dass neben den gefundenen Producten der Zersetzung des Phenols im glühenden Rohr, bei welcher das Phenol wahrscheinlich zuerst total zersetzt wird und daraus aus den entstandenen Zersetzungsproducten die genannten Kohlenwasserstoffe sich in gleicher Weise wie bei der pyrogenetischen Synthese von Berthelot bilden, noch andere Kohlenwasserstoffe, insbesondere Styrol, Acenaphten u. s. w. in geringen Mengen vorhanden sind, welche wegen ihrer winzigen Quantitäten sich dem chemischen Nachweise vorläufig entziehen.

Chemische Untersuchungen über das Gehirn.

Von Gobley.*)

Das menschliche Gehirn ist schon oft Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen; von diesen wollen wir nur die wichtigsten hier kurz anführen.

Burrhus zog aus dem Gehirne ein Fett, welches ihm dem Walrath ähnlich zu sein schien, und Thouret eine Art Seife, die er mit dem Leichenfett verglich.

Nach Fourcroy besteht die Gehirnsubstanz aus Wasser, Eiweiss, einer besonderen Fettart, phosphorsaurem Natron, Kalk und Ammoniak.

Einige Jahre später fand Vauquelin darin, ausser Schwefel, Wasser, Eiweiss, Osmazom und verschiedenen Salzen, ein rothes und ein weisses Fett, beide phosphorhaltig.

Die fetten Materien des Gehirns unterwarf auch Couërbe einer Untersuchung. Statt zwei Fetten, glaubte er darin nicht weniger als fünf gefunden zu haben, nemlich: 1) ein gelbes pulveriges (Stearoconot); 2) ein gelbes elastisches (Cepalot); 3) ein röthlichgelbes öliges (Eleencephol); 4) ein weisses (Cerebrot); 5) Cholesterin.

*) Journ. de Pharm. et de Chimie. Aug. und Sept. 1874, XX. 98 und 161, im Auszug s. Arch. d. Pharm. Bd. 207. S. 466.).

Fremy beschäftigte sich, gleichwie Couërbe, auch nur mit dem Fette des Gehirns. Zunächst wies er nach, dass die meisten der von Couërbe erhaltenen Fette nicht als nähere Bestandtheile des Gehirns angesehen werden können; dagegen stellte er drei neue Fette auf, nemlich ein weisses oder Cerebrinsäure, ein rothes oder Oleophosphorsäure und Cholesterin, und ausserdem wurden noch Spuren Olein, Margarin, Oelsäure und Margarinsäure gefunden.

Gobley wies 1847 die Identität der fetten Materien des Gehirns mit denjenigen des Eigelbs nach.

Hierauf fand Müller im Gehirnfett neben Cholesterin eine phosphorhaltige Materie, eine stickstoffhaltige phosphorfreie Materie, Cerebrin genannt, und eine flüssige Fettsäure.

Bourgoin bestimmte im Gehirn die Mengen des Wassers, Phosphors und Stickstoffs, und wies im Cerebrin Phosphor nach.

O. Liebreich entdeckte (1866) im Gehirn einen neuen eigenthümlichen Körper, und gab ihm den Namen Protagon. Noch wäre anzuführen, dass das Gehirn nach Müller Inosit und Kreatin, nach Scherer Xanthin etc. enthält.

Es folgen nun die neuen Untersuchungen, welchen Gobley das menschliche Gehirn unterworfen hat.

Wasser. Das Gehirn ist sehr wasserreich. Das von Häuten und Blut befreite Gehirn wurde einer bis zu 120° C. gesteigerten Wärme ausgesetzt; dabei gerann zunächst das Eiweiss, unter Abscheidung von Wasser, dann wurde die Masse teigig, und schliesslich blieb eine graulich-weiße fettanzufühlende Substanz zurück. Ihr Gewicht betrug 20 Proc. des frischen Gehirns. Der weisse Theil desselben enthält mehr, nemlich 25 Proc., der graue weniger, nemlich 15 Proc. Trockensubstanz.

Albuminöse Materien. Im Gehirne giebt es deren zwei, von denen die eine in Wasser löslich, und die andere darin unlöslich ist. Erste bezeichnet der Verf. mit Albumin, letztere mit Cephalin.

Albumin. Beim Erwärmen der Gehirnsubstanz beobachtet man zwischen 60 und 70° ein Gerinnen, was auf der Anwesenheit des Albumins beruht. Noch deutlicher überzeugt

man sich davon, wenn man das Gehirn mit Wasser zerreibt, colirt und die Flüssigkeit erhitzt. Zu seiner quantitativen Bestimmung verrieb man 100 g. haut- und blutfreie Gehirns- substanz in einem Mörser, setzte nach und nach 1000 g. reines Wasser hinzu, liess absetzen, goss ab, filtrirte, erhielt so die Hälfte Flüssigkeit, erhitzte diese zum Sieden, sammelte das Ausgeschiedene, wusch es nach einander mit Wasser, heissem Weingeist und Aether, trocknete und wog es. Es betrug $\frac{1}{2}$ g., und da diese Quantität von der Hälfte Flüssigkeit erhalten worden war, so beläuft die Ausbeute sich auf das Doppelte, d. h. auf 1 Proc. vom Gewichte der Gehirns- substanz.

Cephalin. Seine Anwesenheit im Gehirn lässt sich auf zweierlei Weise darthun; erstens indem man das Gehirn wiederholt mit siedendem Weingeist behandelt, wobei mehr zurückbleibt als das Albumin beträgt, und zweitens durch Behandeln des möglichst fein zertheilten Gehirns erst mit viel Wasser und hierauf mit kochendem Weingeist, wobei man gleichfalls noch einen beträchtlichen Rückstand erhält. Dabei bewirkt der Weingeist, dass das Cephalin beträchtlich an Volum abnimmt und zuletzt als ein graues Pulver erhalten wird. Es enthält Schwefel und Stickstoff, hinterlässt beim Verbrennen ein wenig phosphorsauren Kalk und phosphor- saure Magnesia, löst sich in Salzsäure mit violettblauer Farbe, und macht nicht weniger als 7 Proc. der Gehirns- substanz aus.

Fette Materien. Das Gehirn enthält viel Fett, und zwar bis zu 10 Procent seines Gewichts. Es besteht im Wesentlichen aus Cholesterin, Cerebrin und Lecithin, nebst wenig Olein und Margarin.

Die besten Lösungsmittel dafür sind 90 grädiger kochender Weingeist und Aether. Durch den Weingeist kann man alles Fett entziehen, während für die Isolirung des Cholesterins und Lecithins sich besonders der Aether eignet.

Cholesterin. Die perlmutterglänzenden Blättchen, welche man bemerkt, wenn man den mit dem Gehirn in Berührung gewesenen kochenden Weingeist erkalten lässt, bestehen aus Cholesterin, vermengt mit Lecithin und Cerebrin.

Zur Reindarstellung des Cholesterins muss man das durch kochenden Weingeist erhaltene Product mittelst Aether aufnehmen, und den durch Verdunsten des Aethers verbliebenen Rückstand mit kalihaltigem Weingeist behandeln. Durch Dekantiren und Erkaltenlassen der Flüssigkeit schieden sich weisse Blättchen aus, die man erst aus kalihaltigem und dann aus reinem Weingeist umkrystallisirt.

Die Ausbeute des Gehirns an Cholesterin beträgt uhngefähr 1 Procent.

Cerebrin (weisse fette Materie des Gehirns, auch Cerebrot, Cerebrinsäure genannt). Es ist identisch mit derjenigen Substanz, welche ich im Eigelb gefunden und mit demselben Namen bezeichnet habe. Es kann als kleine weisse krystallinische Körner erhalten werden, aber meistens stellt es kleine Plättchen dar, welche im Ansehn und in der Consistenz dem weissen Bienenwachse gleichen. Es schmilzt bei 155 bis 160°, wird in höherer Temperatur braun und zersetzt, wobei ammoniakalische Producte auftreten, und hinterlässt eine nicht sauer reagirende Kohle. Kaltes Wasser wirkt nicht darauf ein; in kochendem quillt es auf und bildet eine dem Stärkekleister ähnliche Masse. Von Weingeist wird es nur im Kochen aufgenommen, das dadurch Gelöste fällt beim Erkalten fast vollständig wieder heraus und zwar in Gestalt kleiner krystallinischer, ein grosses Volum einnehmender Körner. Diese Körner ballen beim Trocknen zusammen und bilden jene kleinen Plättchen. Aether zeigt keine merkliche Einwirkung auf das Cerebrin.

Zu seiner Darstellung entzieht man dem Gehirne alles Fett mittelst kochenden Weingeists von 90%, lässt dann Aether einwirken, welcher das Cholestrin und Lecithin auflöst, und reinigt das Cerebrin durch mehrmaliges Lösen in Weingeist, der zuletzt mit ein wenig Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt ist, und operirt schliesslich noch einmal mit kochendem absolutem Weingeist.

Das so erhaltene Cerebrin kann noch Phosphor enthalten, welcher von Spuren Lecithins oder phosphorsauren Kalks herrührt. In meiner früheren Abhandlung hatte ich angegeben,

das Cerebrin sei phosphorfrei durch längere Berührung der fetten Materie des Gehirns mit Ammoniakliquor erhalten worden. Bourgoin erreichte diesen Zweck durch ein viel einfacheres Mittel, durch blosse Anwendung von Lösungsmitteln bekam ich es stets phosphorhaltig, d. i. verunreinigt durch Lecithin und phosphorsauren Kalk, und ebenso ging es O. Liebreich. Nichts destoweniger dürfte es wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, dass zu den Elementen des Cerebrins der Phosphor nicht gehört. Seine procentische Zusammensetzung ist folgende:

66,85	Kohlenstoff
10,82	Wasserstoff
2,29	Stickstoff
20,04	Sauerstoff
<hr/>	
100,00.	

Hinsichtlich der grossen Hartnäckigkeit, womit das Cerebrin und Lecithin den phosphorsauren Kalk und die phosphorsaure Magnesia zurückhalten, nähern sie sich den albuminösen Materien, und ich vermuthete, dass sie wie diese die Bestimmung haben, die genannten Salze im thierischen Organismus in Circulation zu setzen.

Das Gehirn enthält ungefähr 3 Proc. Cerebrin; die weisse Substanz enthält mehr davon als die graue.

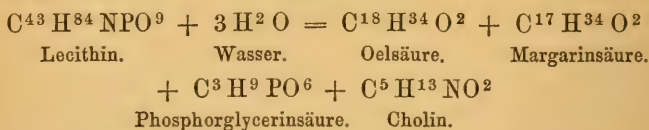
Lecithin (röthliche fette Materie des Gehirns, Oleophosphorsäure). Es stimmt ebenfalls mit der entsprechenden Substanz des Eigelbs überein. Es ist weich, klebrig, röthlich und amorph, blähet sich in der Wärme auf, verbreitet ammoniakalische Dämpfe und hinterlässt eine von Phosphorsäure saure Kohle. Es löst sich nicht in Wasser, bildet aber damit ein Gemenge, welches beim Umschütteln schäumt. In Aether löst es sich leicht; Weingeist von 86 % wirkt nur in der Wärme lösend, und beim Erkalten scheidet sich fast alles Aufgenommene wieder aus. Die Mineralsäuren (Salzsäure oder Schwefelsäure) zersetzen, mit Wasser verdünnt, das Lecithin in der Wärme, und es treten Oelsäure, Margarinsäure, Phosphorsäure und Cholin auf. Verdünnte Kali- oder Natron-

lange liefern damit ähnliche Zersetzungsproducte. Durch Vermittlung von Weingeist werden diese Reactionen befördert.

Durch längeres Kochen des Lecithins mit Barytwasser erhält man einen pechartigen Absatz, und in der überstehenden Flüssigkeit befindet sich phosphorglycerinsaurer Baryt nebst Cholin, der Absatz liefert durch Einwirkung von Säuren Oelsäure und Margarinsäure.

Durch Behandeln des Lecithins mit Ammoniakliquor entstehen Phosphorglycerinsäure, Cholin und Margaramid.

Das ganze Verhalten des Lecithins spricht dafür, dass es als ein Salz mit der Base Cholin betrachtet werden muss. Die nachstehende Gleichung veranschaulicht seine Zusammensetzung und seine Zersetzungsproducte.



Das Gehirn enthält ohngefähr $5\frac{1}{2}$ Procent Lecithin.

Oleïn und Margarin. Von beiden findet sich im Gehirn nur sehr wenig. Freie Fettsäuren kommen in demselben nicht vor; wenn man sie beobachtet hat, so rührten sie wahrscheinlich von der Zersetzung eines Theiles Lecithin her.

Salze und extractive Materien. Von diesen sind einige in Wasser und Weingeist löslich, andere in Wasser löslich und in Weingeist unlöslich. Zu ihrer Gewinnung bin ich wie beim Albumin verfahren; nur wurde, nach der Gewinnung des letztern und dem Auswaschen desselben mit Wasser, die Flüssigkeit verdunstet. Der bei 110^0 getrocknete Verdunstungsrückstand repräsentirte die Salze und Extractivstoffe, und beim Einäschern bleiben die Salze zurück.

In den extractiven Materien befinden sich Inosit und Kreatin, welche von Müller, und Xanthin, das von Strecker gefunden ist. Wahrscheinlich enthalten dieselben auch noch andere, seit einigen Jahren in den thierischen Geweben entdeckte Substanzen. Ich habe jedoch nicht nach ihnen gesucht, weil sie jedenfalls nur sehr wenig betragen und zu ihrer sichern Constatirung ein eigenes Studium erfordern.

100 Theile Gehirn enthalten 0,5 Thl. lösliche Salze und 1,5 Theile Extractivstoffe. Die löslichen Salze sind Chlorkalium, Chlornatrium, phosphorsaures Kali und kohlenaures Natron; ihre Lösung reagirt daher alkalisch. Die Kohlensäure ist ohne Zweifel Zersetzungsproduct einer durch die Einäscherung zerstörten organischen Säure. Auch phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia kommen darin vor. Ausserdem begleitet ein Theil dieser letzteren Salze das Albumin, Cephalin, Lecithin und Cerebrin.

Fäulniss des Gehirns. Wenn man das menschliche Gehirn mit blauem Lackmuspapier in Berührung bringt, so wird man finden, dass es diesem eine schwach rosenrothe Farbe ertheilt. Stellt man denselben Versuch mit dem Gehirnbrei eines eben getödteten Thieres an, so bemerkt man keine Farbenveränderung des Papiers. Da man zu dem menschlichen Gehirn kaum früher als 24 Stunden nach dem Tode gelangen kann, so darf man wohl annehmen, dass dasselbe ursprünglich ebenfalls neutral reagirt.

Setzt man das in Wasser vertheilte Gehirn der Luft aus, so ändert es bald seine Farbe und verbreitet einen übeln Geruch.

Während des Faulens zersetzen sich mehrere Bestandtheile, und die Masse nimmt eine deutlich saure Reaction an. Unter den Zersetzungsproducten bemerkte ich Oelsäure, Margarinsäure, Phosphorglycerinsäure und Phosphorsäure; Cerebrin und Cholesterin waren noch zugegen, das Lecithin aber vollständig verschwunden. Dieses Cerebrin erwies sich jetzt ganz frei von Phosphor, auch schien es mir in Weingeist löslicher zu sein.

Die Fäulniss des Gehirns unterscheidet sich mithin von derjenigen der meisten animalischen Materien dadurch, dass sie keine alkalischen, sondern saure Producte liefert.

Das Gehirn enthält eine bedeutende Menge Phosphor; ich habe mir daher die Frage vorgelegt, ob es nicht während des Faulens ein phosphorisches Leuchten zeigt. Allein es ist mir nicht gelungen, solches im Finstern zu beobachten. Der üble Geruch, welchen es dabei ausstösst, besitzt nichts knob-

lauchartiges, und den Phosphor habe ich hier stets nur mit Sauerstoff vereinigt gefunden.

Schlussbemerkungen.

1) Das menschliche Gehirn enthält ungefähr 80 Proc. Wasser.

2) Es enthält ferner zwei eiweissartige Materien, von denen die eine in Wasser löslich ist und sich vom Albumin nicht unterscheidet, die andere sich nicht in Wasser löst und dieser habe ich den Namen Cephalin gegeben.

3) Das Fett des Gehirns besteht hauptsächlich aus Cholesterin, Lecithin und Cerebrin, nebst Spuren von Olein und Margarin.

4) Es enthält die gewöhnlichen Salze des Organismus und extractive Materien, von denen einige in Wasser und Weingeist, andere nur in Wasser löslich sind.

5) Unter den Producten der Fäulniss des Gehirns befinden sich Oelsäure, Margarinsäure, Phosphorglycerinsäure und Phosphorsäure.

6) Die Zusammensetzung des Gehirns in 100 Theilen ist ungefähr folgende:

Wasser	80,00
Albumin	1,00
Cephalin	7,00
Cholesterin	1,00
Cerebrin	3,00
Lecithin	5,50
Olein und Margarin	
Inosit, Kreatin, Xanthin etc.	
Extractivstoffe	1,50
Salze (Chlorkalium, Chlornatrium, phosphors. Kali, phosphors. Kalk, phosphors. Magnesia)	1,00
	<hr/>
	100,00.

B. Monatsbericht.

Gallium.

Lecoq ist es gelungen, das Gallium aus verschiedenen Blendearten, die den Pyrenäen oder Südfrankreich entstammen, auf folgende Weise darzustellen. Aus der Lösung des Minerals in Königswasser entfernt Lecoq durch eingestellte Zinkplatten die Hauptmenge von Cu, Pb, Cd, Jr, Te, Ag, Hg, Se, As etc., alsdann kocht er die klare Flüssigkeit mit einem grossen Ueberschuss von Zink, wobei sich ein gallertartiger Niederschlag bildet, der vor Allem Thonerde und Zinksalze, sowie das Gallium enthält. Der Niederschlag wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung von Neuem mit überschüssigem Zink in der Siedehitze behandelt. Nachdem auf diese Weise das gesammte Gallium des Minerals auf ein kleines Volumen concentrirt ist, löst Lecoq wieder in Salzsäure, fügt essigsaures Ammoniak zu und leitet Schwefelwasserstoff hindurch. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, wiederholt mit Soda fractionirt gefällt, in Schwefelsäure gelöst und das Galliumoxyd durch Ammoniak niedergeschlagen. Dieses Galliumoxyd wird in Kali gelöst und die Lösung der Electrolyse unterworfen, wobei sich das Gallium auf der Platinplatte des negativen Poles absetzt und durch Eintauchen des Pols in kaltes Wasser leicht entfernt werden kann.

Dies im Wesentlichen das Verfahren, mit Hülfe dessen Lecoq das erste Gallium darstellte. (*Journal de Pharm. et de Chimie. IV. Série. Tome XXIV. pag. 35.*) Dr. E. H.

Gewinnung und Eigenschaften des Galliums.

Zur Gewinnung von Gallium, diesem neu entdeckten Begleiter des Zinks in gewissen Blenden, empfiehlt Lecoq De Boisbaudran folgendes Verfahren. Das Rohmineral wird, je nach seiner Art, in Schwefelsäure, Salzsäure oder Königswasser gelöst und die Lösung einer fractionirten Fällung durch Zink unterworfen. Den zuletzt erhaltenen gelati-

nösen Niederschlag löst man in Salzsäure, leitet H^2S ein, fällt das Filtrat durch Na^2CO^3 , löst den Niederschlag in H^2SO^4 , verdunstet vorsichtig, zieht den Rückstand mit kaltem Wasser aus, setzt viel Wasser zu, erhitzt zum Sieden und sammelt das abgeschiedene basische Galliumsalz durch heisses Filtriren auf dem Filter. Dieses basische Salz löst man in wenig Schwefelsäure, scheidet durch einen geringen Ueberschuss von Kali das Eisen ab und fällt aus dem Filtrat durch einen Kohlensäurestrom das Galliumoxyd, welches man in möglichst wenig Schwefelsäure aufnimmt, etwas saures essigsäures Ammoniak zusetzt und Schwefelwasserstoff durchleitet, wodurch der noch vorhandene Rest einiger anderer Metalle, nicht aber das Gallium gefällt wird. Das mit Wasser verdünnte Filtrat scheidet beim Erhitzen zum Sieden wieder basisches Galliumsalz ab, welches schnell auf einem Filter gesammelt, wieder in Schwefelsäure aufgenommen und mit einem Ueberschusse von Kali versetzt wird. So gewinnt man ein Filtrat, welches direct der Electrolyse unterworfen werden kann. Von der Platinelectrode, an welcher es sich abgesetzt hat, kann das Gallium leicht durch Drücken mit den Fingern unter lauem Wasser abgenommen werden, worauf man es noch durch Waschen mit sehr verdünnter chlorfreier Salpetersäure reinigt.

So dargestellt ist das Gallium silberweiss, besonders schön im geschmolzenen Zustand, welcher bei 30^0 schon eintritt, und besitzt es ein spec. Gewicht von 5,9. Seine mit saurem essigsäurem Ammoniak versetzten Salzlösungen werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, ist aber gleichzeitig Zink vorhanden, so fällt mit diesem auch das Galliumsulfid nieder. Ist eine solche gemischte Lösung der beiden Metalle neutral oder schwach sauer, so fällt das Gallium schon mit den ersten Theilen des Schwefelammoniumniederschlags, mit den letzten dagegen aus einer ammoniakalischen Lösung. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXIV. pag. 381.*)

Dr. G. V.

Gallium.

Lecoq de Boisbaudran hat über das von ihm zuerst beobachtete und Gallium getaufte Metall eine grössere, ziemlich umfassende Arbeit in den Annales de Chimie et de Physique veröffentlicht, welche man wohl als die erste Monographie dieses Körpers bezeichnen kann. Da wir aus den früheren stück-

weisen Veröffentlichungen desselben Autors jeweils das Wesentliche mitgetheilt haben, so können wir uns auf die Hervorhebung einzelner Punkte aus der Gesamtbehandlung beschränken.

Das von oben genanntem Forscher zuerst benutzte Material waren 52 Kg. einer Blende von Pierrefitte, welche im Februar 1874 in Arbeit genommen wurde, und im August 1875 erhielt er das erste sichere Anzeichen eines neu entdeckten Körpers in einer violetten auf 417,0 gelegenen Linie, hervorgerufen von einer Menge Gallium, welche weniger als $\frac{1}{100}$ Millig. betragen haben muss. Im November 1875 gelang es zum ersten Male, das Metall in reinem Zustande auf electrolytischem Wege, wenn auch nur in der bescheidenen Menge von anderthalb Millig. abzuscheiden, und noch heute beträgt die Gesamtmenge des reducirten Galliums kaum einen Gramm, gewonnen aus 430 Kg. Rohmaterial, unter welchem sich die Blende von Bensberg am reichsten erwiesen hat.

Das Gallium ist grauweiss, lebhaft glänzend, an der Luft rasch durch oberflächliche Oxydation matt werdend, im geschmolzenen Zustand silberweiss, bei 30°, also schon durch die Handwärme schmelzend, an der Luft zur Rothgluth erhitzt nicht flüchtig und sich nur wenig oxydirend, mit Platin legirbar, von 5,9 spec. Gewicht, leicht schon in kalter Salzsäure, dagegen nur in heisser Salpetersäure, auch in Kalilauge unter Wasserstoffentwicklung löslich.

Die Lösungen seiner leicht löslichen Verbindungen, von denen das Chlorid, das Sulfat und der Gallium-Ammoniakalaun dargestellt wurden, werden von reinen und kohlensauren Alkalien, von reinem und kohlensaurem Ammoniak gefällt, doch mit Löslichkeit des Niederschlags im Ueberschuss der Fällungsmittel, ausgenommen bei den Carbonaten der fixen Alkalien. Schwefelwasserstoff fällt die Galliumsalze, ebenso Schwefelammonium, letzteres im Ueberschusse wieder lösend, essigsaures Ammoniak bewirkt auch Fällung, jedoch erst beim Erhitzen. (*Annales de Chimie et de Physique. 5. Série. Tom. X. pag. 100.*) Dr. G. V.

Glührückstand des Ferrocyankalium.

Der schwarze in Wasser unlösliche Antheil des beim Glühen von Ferrocyankalium hinterbleibenden Rückstandes wird gewöhnlich als eine nach festen Verhältnissen zusam-

mengesetzte Verbindung von Eisen mit Kohle betrachtet, für welche man den Ausdruck Fe C^2 glaubte annehmen zu dürfen. Terreil fand, dass dem nicht so ist, dass vielmehr der grössere Theil des Kohlenstoffs in freiem Zustande sich findet, das vorhandene Eisen dagegen nicht mehr Kohlenstoff chemisch gebunden enthält, als anderes Gusseisen auch, d. h. 3,65 Procent. Als Resultat der Analyse wird von Genanntem für jenen schwarzen Körper folgende Zusammensetzung angegeben:

Metallisches Eisen	32,05
Eisen, im Zustande magnetischen Oxyds	27,56
Unverbundener Kohlenstoff	27,47
Kohlenstoff, an Eisen gebunden	1,17
Kohlenstoff, als Cyan	0,24
Kalium	0,81
Stickstoff	0,29
Sauerstoff	10,50

(*Journ. de Pharm. et de Chimie.* 4. Série. Tome XXIV. pag. 142.). Dr. G. V.

Platinschwarz mit Hilfe von Glycerin.

Man erhält ein Platinschwarz von bedeutender catalytischer Kraft nach den Angaben von Zdrawkowitch, indem man 15 C. C. Glycerin von 25 — 27° Baumé mit 10 C. C. Kalilauge von 1,08 spec. Gew. mischt, erwärmt und nach Beginn des Siedens tropfenweise 3 bis 5 C. C. Platinchloridlösung von der als Reagenz gebräuchlichen Stärke zusetzt. Lässt man den alsbald entstandenen schwarzen flockigen Niederschlag einige Minuten mit der Flüssigkeit kochen, so setzt er sich gut ab, worauf man ihn erst mit Chlorwasserstoffsäure, und dann mit Wasser gut auswäscht. (*Bulletin de la Société Chimique de Paris.* Tome XXV. No. 5. pag. 198.). Dr. G. V.

Einwirkung der Schwefelsäure auf die Platinschaalen während der Concentration.

Scheurer-Kestner erstattete der académie des sciences einen Bericht über die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Platinschaalen, in welcher sie in Thann concentrirt wurde. Demselben sei Folgendes entnommen:

1) Der Platinverlust, an den Platingeräthschaften, welche zur Concentration der Schwefelsäure genommen werden, ist einer mechanischen Einwirkung der Säure auf das Metall nicht zuzuschreiben.

2) Enthält die zu concentrirende Schwefelsäure keine stickstoffhaltigen Verbindungen, so lösen 1000 Kilo Schwefelsäure, wenn sie darin bis auf 94° concentrirt werden, nahezu 1 g. Platin auf. Wird diese Säure bis auf 98° concentrirt, so werden 6—7 g. Platin, und ist die Concentration bis auf $99\frac{1}{2}$, sogar 9 g. Platin gelöst. Je concentrirter die Säure wird, um so mehr Platin wird gelöst.

3) Enthält dahingegen die Schwefelsäure, stickstoffhaltige Verbindungen, so ist der Platinverlust bedeutend grösser. Iridium-Platin widersteht der Schwefelsäure-Einwirkung weit besser als reines Platin.

Ein Vergleich mit einer reinen Platinschaale u. einer Schaale, welche 30 % Iridium enthielt, gaben nach 57 Tagen folgende Verluste. Die reine Platinschaale verlor an 19,66 % an Gewicht, dahingegen die, welche Iridium enthielt, nur 8,88 %. Letztere sind jedoch weit zerbrechlicher als die Platinschaalen. (*The american Chemist. No. 68. February 1876. p. 296.*) Bl.

Dichtigkeit von Platin, Iridium und Legirungen derselben.

Der Lösung der Aufgabe, sowohl Platin als Iridium rein und frei von einander darzustellen, haben sich Sainte-Claire-Deville und Debray auf die Art bemächtigt, dass sie das nach anderen Methoden möglichst rein erhaltene Platin oder Iridium zunächst mit dem 10fachen Gewichte Blei zusammenschmolzen und dann diese Legirung mit den verschiedenen zur Trennung der Metalle der Platingruppe von einander gebräuchlichen Säuren und Säuregemischen behandelten. Das so gewonnene reine Metall wurde zuletzt mit Hülfe des Leuchtgassauerstoffgebläses in einem Ofen aus reinem Kalk geschmolzen und der langsamen Erkaltung überlassen.

Derartige Platin zeigte eine Dichtigkeit von 21,5 und das Iridium eine solche von 22,4; das spec. Gewicht einer Legirung der beiden Metalle betrug bei einem Iridiumgehalt von 10 Procent 21,6, von 15 Procent auch 21,6 und bei einem solchen von 33 Procent endlich 21,8. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXIII. pag. 168.*) Dr. G. V.

Wasserzersetzung durch Platin.

Wie Sainte-Claire-Deville und Debray zeigen, wird das gasförmige Wasser durch auf etwa 500° erhitztes Platin zersetzt, wenn gleichzeitig Cyankalium vorhanden ist. Es entsteht dabei ein Doppelcyanür von Platin und Kalium, während sich erhebliche Mengen von Wasserstoff entwickeln, welcher jedoch nicht rein, sondern mit Ammoniak und Kohlenoxyd gemengt ist. Bei Steigerung der Temperatur sublimirt sogar kohlensaures Ammoniak.

Aber nicht allein der Wasserdampf, sondern auch flüssiges Wasser wird durch Platin in Anwesenheit von Cyankalium zersetzt, wenn man nemlich Platinschwamm mit einer concentrirten Lösung von Cyankalium kocht. Auch hier entsteht jenes Doppelcyanür, während eine dem aufgelösten Platin genau entsprechende Menge von Wasserstoff entbunden wird. Thermochemische Rechnungen haben gezeigt, dass bei diesen Reactionen 27 Calorien frei werden, also eine neue Bestätigung der Grundgesetze der Thermochemie! (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série, Tome XXIII. pag. 166.*).
Dr. G. V.

Vanadin.

B. W. Gerland berichtet über einige Verbindungen des Vanadium.

1) Sulfate des Vanadtetroxyd. $\text{Va}^2\text{O}^4 \cdot 3\text{SO}^3 + 4\text{H}^2\text{O}$ unlösliche Form. Die Lösung des Vanadpentoxyds in Schwefelsäure bei Gegenwart von Reductionsmitteln wie Schwefligsäure etc. hinterlässt beim Abdampfen einen blauen Syrup, der auf Zusatz conc. H^2SO^4 das Salz in leichtblauen, sehr feinen Nadeln abscheidet.

$\text{Va}^2\text{O}^4 \cdot 3\text{SO}^3 + 15\text{H}^2\text{O}$ lösliche Form, wird erhalten durch Behandlung der zum Syrup abgedampften Lösung der Krystalle mit starkem Alkohol.

Mit Kaliumsulfat verbindet sich das Vanadsulfat zu einem leicht löslichen Doppelsalz. Die Vanadsulfate werden bei dunkler Rothgluth zersetzt; es entweichen Schwefelsäure und Schwefligsäure, während Vanadpentoxyd zurückbleibt.

2) Metavanadsäure HVaO^3 wird am besten nach folgendem Verfahren erhalten. Eine Lösung von Kupfersulfat mit Salmiak im Ueberschuss wird so lange mit einer Lösung von Ammoniumvanadat versetzt, bis der Niederschlag anfängt

bleibend zu werden, darauf erhitzt. Im Laufe einiger Stunden ist alles Vanad, bis auf Spuren, in Gestalt glänzender, goldgelber Flitter ausgeschieden. Gewöhnlich ist die so erhaltene Metavanadsäure verunreinigt durch etwas Kupfersalz und amorphe Vanadsäure, sie wird gereinigt durch Behandlung mit verdünnter H^2SO^4 und H^2SO^3 , Waschen mit Wasser und Trocknen. Die Metavanadsäure besitzt Eigenschaften, welche sie als Substitut der echten Goldbronce empfehlen, sie ist unveränderlich an der Luft, deckt sehr gut und wird als sehr leichtes feines Pulver erhalten, das sich leicht mit Gummi oder Firnissen verreiben lässt. (*Ber. d. d. chem. Ges. IX, 869.*)

C. J.

Tellurverbindungen.

Fr. Becker reinigte käufliches Tellur durch Sublimation im Wasserstoffstrome, hierbei werden geringe Mengen Tellurwasserstoffs gebildet. Tellursäure stellte derselbe in sehr zweckmässiger Weise dar, durch Lösung von gepulvertem Tellur in verdünnter Salpetersäure (kalt); durch Rosten mit überschüssigem Bleisuperoxyd wird die vorhin entstandene tellurige Säure völlig in Tellursäure übergeführt.

Die Fällungen, die durch SH^2 in Tellurlösungen hervorgerufen werden, sind nur Gemenge von S und Te in annähernd constantem Verhältniss, womit indessen nicht ausgeschlossen sein soll, dass sich momentan Schwefelverbindungen (TeS^2 und TeS^3 nach Berzelius) bilden. Dieselben zersetzen sich augenscheinlich leicht, da durch CS^2 ihnen S fast völlig entzogen werden kann.

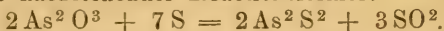
Saures weinsaures Telluroxyd, in spiessigen Krystallen beim Eindampfen einer Lösung von telluriger Säure in Weinsäure zu erhalten, hat eine der Formel: $(\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^6)^4\text{Te}$ entsprechende Zusammensetzung; Triäthyltellurjodid zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Triäthylsulfojodid. Tellurkalium, erzeugt durch Glühen eines Gemenges von Tellur in Weinsteinkohle (1 : 10), wird mit äthylschwefelsaurem Kali behandelt, das gewonnene Telluräthyl wird am Rückflusskühler mit überschüssigem Jodäthyl bei 50° erwärmt. Man erhält eine Krystallmasse, das Triäthyltellurjodid: $\text{Te}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{J}$. Letzteres liefert bei der Digestion mit frischem Silberoxyd, die stark basische Hydroxy-Verbindung, die durch ihr PtCl_4 Doppelsalz bestimmt wurde. (*Ann. Chem. u. Ph. 180. 3. 257.*)

C. E.

Sulfüre des Arsens und deren Verbindungen.

F. L. Nilson berichtet:

1) Arsenbisulfür As^2S^2 . In der Natur als Realgar. Nach Berzelius künstlich darzustellen durch Zusammenschmelzen der Elemente in geeigneten Gewichtsverhältnissen, anderntheils durch Erhitzen von arseniger Säure mit Schwefel im Verhältnisse nachstehender Reactionsformel:



Verfasser fand, dass es jedoch äusserst schwierig und nur mit den mannichfaltigsten Vorsichtsmaassregeln möglich ist, auf diese Weise As^2S^2 rein zu erhalten, da sowohl Schwefel als auch arsenige Säure theilweise sich verflüchtigen, ohne auf einander gewirkt zu haben. Verfasser fand, dass das Bisulfür beim Erhitzen im Wasserstoffstrome völlig zu Arsen reducirt wird. Auch das Trisulfid, jedoch weit schwieriger.

As^2S^2 erleidet auch in sehr grossen Stücken vom Chlorgase eine sehr lebhafte Einwirkung, bei schnellem Strom bis zur Entzündung. Wirkt Chlor im Ueberschusse ein, so bekommt man eine rothbraune Flüssigkeit, versetzt man diese mit mehr As^2S^2 , so entfärbt sie sich unter Absetzung eines gelben Niederschlages, der beim Erwärmen verschwindet. Bei 134° destillirt eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit über, einen klebrigen, durchsichtigen, gelbbraunen Rückstand zurücklassend. Bei 225° destilliren dann gelbe öartige Tropfen, die bald zu schwefelgelben, prismatischen Krystallen erstarren, die sich als Schwefel erwiesen.

Die zu Anfang der Reaction überdestillirte schwach gelbe Flüssigkeit liess sich durch erneute Destillation reinigen und dann als Arsenrichlorid AsCl^3 constatiren. (Forts. folgt.)
(*Journ. f. pract. Chem.* 12, 295.) C. J.

Ueber die Sulfüre des Arsens

berichtet Dr. L. F. Nilson in Verfolg seiner früheren Arbeit (*Journ. f. pr. Ch.* 12, 331) weiter.

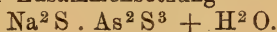
1) Arsentrisulfid As^2S^3 . Seit den ältesten Zeiten als natives Auripigment bekannt, aber erst von Berzelius als Sulfid charakterisirt. Sättigt man eine Lösung von Kaliumsulfhydrat oder einfach Schwefelkalium mit Arsentrisulfid, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, welche nach dem Abdampfen

im luftleeren Raume bis zur Trockenheit ein amorphes, lebhaft rothes Salz liefert von der Zusammensetzung $K^2S, As^2S^3 + 5H^2O$. Es wird von Wasser nicht vollständig wieder gelöst und erleidet an der Luft keine Veränderung. —

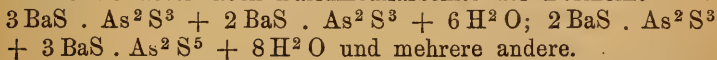
Wird das Salz K^2S, As^2S^3 vor dem völligen Trocknen mit Wasser behandelt, so entsteht eine gelatinöse, blutrothe Verbindung. Diese wurde mit H^2O behandelt, die blutrothe Masse abfiltrirt; sie lieferte bei langsamem Verdunsten eine Fällung von dem Aussehen wie amorphes As^2S^3 . Ueber Schwefelsäure getrocknet hat sie die Formel



Na^2S oder $NaSH$ giebt bei Sättigung mit As^2S^3 eine gelbe Lösung, die nach Abdampfen zur völligen Trockenheit im luftleeren Raume ein schmutzig braunes amorphes Salz hinterlässt von der Zusammensetzung

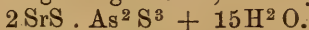


Bariumsulfhydrat löst As^2S^3 unter lebhafter Gasentwicklung. Nach der Sättigung erhält man eine gelbe Flüssigkeit, die zu einer dunkel rothbraunen glänzenden Masse eintrocknet, entsprechend der Formel $BaS . As^2S^3 + 2H^2O$. Versetzt man obige Lösung mit eben soviel $Ba(HS)^2$, als sie schon enthält, so scheidet sich $2BaS . As^2S^3 + 5H^2O$ als graugrüne Fällung ab. Lässt man sie einige Zeit in der Mutterlauge liegen, so wird sie indigoblau, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern. Abgespült und zwischen Löschpapier getrocknet ist sie dem Indigo vollkommen ähnlich, auch darin, dass sie beim Reiben fast metallisch kupferglänzend und übrigens in der Luft gar nicht verändert wird. Ausserdem erhielt Verfasser noch Bariumsulfarsenite der Formeln:



Strontiumsulfarsenite. Lässt man eine mit sulfarseniger Säure gesättigte Lösung von $Sr(HS)^2$ über H^2SO^4 verdunsten, so erhält man $2(SrS . As^2S^3) + 5H^2O$ als glänzende orange gelbe Masse, die von Wasser unvollständig gelöst wird. —

Wurde die mit sulfarseniger Säure genau gesättigte Lösung mit eben soviel Strontiumsulfhydrat versetzt und H^2S durch Luftverdünnung ausgetrieben, so krystallisirte daraus



(*Journ. f. pract. Chem. Bd. 14. S. 1.*)

C. J.

Amerikanische Quecksilberproduction.

Oberverwalter Randol giebt den Ertrag der Neu Almaden Mine in 1875 in Flaschen à 76½ Pfund so an:

Monat	Flaschen.	Monat	Flaschen
Januar	850	Juli	1,220
Februar	800	August	1,100
März	1,033	September	1,200
April	850	October	1,250
Mai	1,095	November	1,700
Juni	1,050	December	1,500.

Insgesamt 13,648 Flaschen. In 1874 war die Gesamtproduction 9,084 Flaschen. 1875 zeigt also eine Zunahme von 4,564 Flaschen, also fast 50 Procent. (*Scientific American*. — *American Journal of Pharmac.* Vol. XL VIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 135.). R.

Ueber die Zusammensetzung des Probirsteins.

Der Probirstein, welcher schon im Jahre 350 v. Christo von Theophrastus erwähnt und zum Prüfen des Goldes angewandt wurde, besteht nach Mermet und Delachanal aus:

Kiesel	84,40
Thonerde	5,25
Eisenoxyd	1,15
Kalk	0,43
Magnesia	0,13
Kali	0,69
Natron	1,70
Lithion	Spuren
Phosphorsäure	0,05
Schwefel	0,60
Wasser	0,70
Stickstoff	0,19
Wasserstoff	0,09
Kohlenstoff	4,37
Verlust	0,25
	<hr/> 100,00.

Der Probirstein ist organischen Ursprungs. Der organische Stoff ist nur eine Art Bitumen, welches durch Umwandlung des ersten Holzgewebes in Steinkohle hervorgegangen

ist. Dieses Bitumen füllt selbst den Raum aus, welcher durch die Zellenwände eingenommen, und gestattet in seiner dunklen Färbung, jetzt die Form und die Einzelheiten der Zellen und der Faser zu unterscheiden, welche in die weniger gefärbte, sie umgebenden und sie erfüllenden Kieselsäure tauchen. Die Pflanze war eine Dicotyledone, welche der Gattung Rosthornia nahe stand.

Die Namen, unter welchen der Probirstein zu den verschiedenen Zeiten vorkam, sind: Lapis chrysites; Lapis Heraclius; Lapis lydicus (Plin.) Coticula; Jaspe phthanite — Haüy; Cornéenne lydienne — Brongniart. Basanit; Lydienne — d'Aubuisson; Lydit — d'Omalus d'Hallo; Quartz jaspe — Dufrénoy; Quartz résinite — Dufrénois; Phyllade quartzieux — Delafosse, Kiesel-Schiefer. (*Répertoire de Pharmacie*. No. 4. Février 1876. p. 111.) Bl.

Dysodil im Ries.

A. Frickinger, welcher dieses in Riesgau vorkommende in grauen Letten gebettete Mineral untersuchte, giebt darüber folgende Analyse:

100 Thle. rohes Dysodil, bei 100° C. getrocknet, bestehen aus Asche (hauptsächlich kohlenaurer Kalk und Thon)

	= 69,464
Kohlenstoff	= 19,353
Wasserstoff	= 3,820
Stickstoff	= 0,189
Schwefel	= 0,601
Sauerstoff	= 5,843
Wasser	= 0,730
	100,000.

Nach Abzug der Asche besteht das bei 100° C. getrocknete Mineral mithin aus

Kohlenstoff	= 63,39
Wasserstoff	= 12,51
Stickstoff	= 0,62
Schwefel	= 1,96
Sauerstoff	= 19,13
Wasser	= 2,39
	100,00.

Auffallend ist der hohe Wasserstoffgehalt, welcher sogar den der Bogheadkohle übertrifft und würde sich das Mineral demnach sehr gut zur Gasbereitung eignen. (*Buchner's Repert. Bd. XXIV. pag. 689.*) C. Sch.

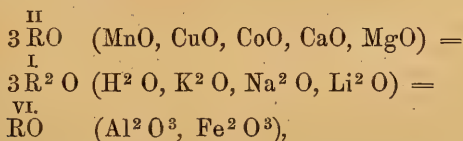
Psilomelane.

Schon seit längerer Zeit kennt man in manchen Braunsteinen, namentlich im Psilomelan, einen bald grösseren bald kleineren, aber integrierenden Bestandtheil von anderen Metalloxyden, namentlich von BaO und K^2O ausser CuO, CoO, MgO, CaO, sowie von SiO^2 , und betrachtet erstere als isomorphe Vertreter des Manganoxyduls, letztere als solchen des Mangansuperoxyds. Seit wenigen Jahren kennt man auch in manchen Braunsteinen Lithion als Vertreter von MnO und nennt solche Lithiophorite. Namentlich im Psilomelan scheint das Lithion häufig in relativ nicht unbedeutenden Mengen vorzukommen. Vergleichende spectroscopische Untersuchungen der salzsauren Lösungen von 16 verschiedenen Psilomelanen, die H. Laspeyres anstellte, liessen das Lithion allein oder meist neben Kali an 6 neuen Fundorten nachweisen z. B. Hollertszug, Siegen; Eisenzeche, Eisenfeld, Siegen; Kaltenborn, Eisenfeld, Siegen; u. s. w. Um zu erfahren, wie hoch der Gehalt an Lithion im Psilomelan sei, und um zu versuchen, durch Analysen zu entscheiden, ob die Zusammensetzung des Psilomelan durch eine einfache Formel sich ausdrücken liesse, unterzog H. Laspeyres den Lithionpsilomelan von Salm-Chateau in Belgien einer eingehenden Untersuchung.

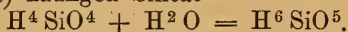
Psilomelan von Salm-Chateau. Derselbe ist von muschligem Bruch, welcher frisch matt blauschwarz bis metallschimmernd, alt pechschwarz. Härte 6,5, spec. Gew. bei $16,8^{\circ}$ 4,277. Die feinsten Splitter sind selbst im Gasgebläse unschmelzbar. Die Gesamtmenge des Wassers, welches bei Erhöhung der Temperatur aus der lufttrocknen Substanz entweicht, wurde im Platinglührohr als Mittel von 5 Bestimmungen zu 3,764 % gefunden. Die vollständige Analyse ergab im Mittel von 2 Bestimmungen folgendes Resultat:

Kieselsäure	0,132 %.
Kupferoxyd	0,080 -
Kobaltoxydul	0,119 -
Kalkerde	0,262 -
Magnesia	0,078 -
Thonerde	2,525 -
Eisenoxyd	0,173 -
Manganoxydul	75,741 -
Kali	3,379 -
Natron	0,835 -
Lithion	0,481 -
Sauerstoff	14,658 -
Wasser	3,764 -
	<hr/> 102,227 %.

Verlässt man mit H. Laspeyres die alte Ansicht, der Psilomelan (und eben so viele andere Braunsteine) sei eine Verbindung von Manganoxydul resp. Manganoxyd mit Superoxyd, und betrachtet den Psilomelan (obiger Analyse) als ein Manganat der Basen.



so entspricht dem Psilomelan genau die Mangansäure $\text{H}^4 \text{MnO}^5$, also normale $\text{H}^2 \text{MnO}^4 + 1$ Molecül $\text{H}^2 \text{O}$. Dieses Manganat entspricht aber dem unter den Mineralien (Topas, Gadolinit, Datolith u. s. w.) häufigen Silicat



Verfasser vergleicht ferner verschiedene Analysen des Psilomelans von Schmid und Rammelsberg und hält sich zu dem Satze berechtigt: „Die zuverlässige Analyse eines reinen und frischen Psilomelans führt zu der Formel $\text{X}(\text{H}^4 \text{MnO}^5)$. (*Journ. f. pract. Chem.* 13, 1. 1876.). C. J.

Der Maxit,

ein seltenes Mineral von der Bleierzgrube Mala-Calzetta hat nach wiederholten Untersuchungen H. Laspeyres gegenüber der abweichenden Angabe von Hintze die Zusammensetzung:

$H^2 O$	1,868 %.
CO^2	8,032 -
SO^3	8,123 -
PbO	81,979 -

Der Maxit ist demnach ein Hydro-Sulfat-Carbonat von Blei und entspricht der Formel $H^{10} Pb^{18} C^9 S^5 O^{56}$. Taucht man ein kleines Stück Maxit, am besten einen Krystall mit seinem diamantartigen Glasglanze in Wasser, so erfolgt durch seine ganze Masse ein Aufblitzen; der Glanz ändert sich plötzlich in diamantartigen Perlmutterglanz um, und die Durchsichtigkeit wird zur Durchscheinheit. Der Krystall ist, ohne zu zerfallen, in zahllose, dünne Lamellen aufgeblättert. Lässt man ihn länger im Wasser, so setzt sich diese Aufblätterung ununterbrochen langsam fort, unter Umständen so weit, dass er zerblättert. Sein spec. Gewicht beträgt bei 19^0 6,547. (*Journ. f. pract. Chemie. Bd. 13. S. 370.*) C. J.

Die Pyrite Frankreichs.

Aus einer umfänglichen Arbeit von Girard und Morin erhellt, dass die französische Fabrikation chemischer Producte ungeheure, noch auf lange Jahrhunderte hinaus reichende Vorräthe von Pyriten im Lande zu ihrer Verfügung hat, folglich für die zwei Hauptmaterialien, welche die heutigen Methoden erheischen, nemlich Salz und Schwefel auf fremden Import gar nicht oder doch nur in so weit angewiesen ist, als derselbe den französischen Pyriten eine gesunde Concurrenz macht, welche den Preis auf der für Consument und Producent zuträglichen Höhe erhält. Der grössere Theil der französischen Pyrite ist von vorzüglicher Güte, reicher an Schwefel und freier von Arsen, wie die von Rio-Tinto, Tarsis und San Domingo nach England gelangenden. (*Annales de Chimie et Physique. 5. Série. Tome VII. pag. 229.*)
Dr. G. V.

Die Eisen-Pyrite Frankreichs

werden vorzugsweise im Rhone-Departement bei Cessy, Saint-Bel und Sourieux, in dem Departement Gard, bei Saint-Julien de Valpalgues und Soulier, und in dem Departement Ardèche bei Soyons gefunden.

Die von Cessy enthalten an 47—48,57 % S und an 41—43,20 % Fe mit Spuren von Cu und sehr geringen Spuren von As. Die von Saint-Bel kommen in 2 verschiedenen Gängen vor; die des ersten enthalten an 37,89 % S, 29,92 % Fe, 4,61 % Cu und 6,36 % As und die des anderen Ganges an 46,62 % S, 39,07 Fe und 0,05 % As, also kein Kupfer.

Ein anderes Lager von Saint-Bel ist an S reicher, wovon es an 47—47,98 %, ein anderes sogar an 53,09 % neben fast gar keinem As enthält.

Die Pyrite der anderen Departements enthalten weniger S, aber weit mehr As. Der Pyrit von Soyons ist so hart, dass man Feuer schlagen kann. (*Répertoire de Pharmacie. No. 6. Mais 1876. p. 170.*) Bl.

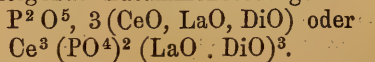
Künstliche Darstellung der Monazite und Xenotime.

Da die Phosphate die merkwürdige Eigenschaft haben, sich in den entsprechenden geschmolzenen Chloriden zu lösen und beim Erkalten auszukrystallisiren, so gründete Radominsky folgendes Verfahren, obige seltene Mineralien künstlich darzustellen.

1) Gemischten Monazit, mit Cerium, Lanthan und Didymbase.

Ein gemischtes Salz aus Cerium, Lanthan und Didym wird mit übersch. phosphorsaurem Ammoniak gefällt und der unlösliche Niederschlag calcinirt. 20 g. dieses Phosphates mit 150 g. der entsprechenden Chloride nach und nach bis zum Rothglühen gebracht und in dieser Temperatur einige Stunden erhalten. Nach dem Erkalten werden die Chloride durch kochendes Wasser und das sich gebildete Oxychlorid durch verdünnte Schwefelsäure gelöst. Mit destillirtem Wasser werden die Krystalle abgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet.

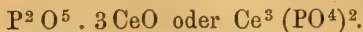
Diese Krystalle besitzen starken Glanz, sind sehr zerbrechlich und von gelber Farbe. Künstlicher Monazit ist der als Turnerit bekannten Varietät sehr ähnlich. Nach der Analyse hat er folgende Zusammensetzung:



2) Ceriummonazit.

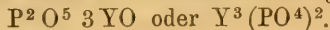
Reines Ceriumphosphat	15 g.
Ceriumchlorid, geschmolzenes	100 -
	30 *

werden in einem Platintiegel zusammengeschmolzen und die erhaltenen farblosen Krystalle hatten folgende Zusammensetzung:



3) Xenotime.

In einem Platintiegel wurden Yttriumphosphat 2 g.
geschmolzenes Yttriumchlorid 20 -
zusammengeschmolzen und dann wie oben künstlicher Xenotime in sehr zarten Nadeln von starkem Glanz erhalten. Nach der Analyse wäre die Zusammensetzung.



(*The american Chemist.* No. 66. December 1875. p. 218.).
Bl.

Mineralquelle bei Birresborn in der Eifel.

Der ocherartige Quellenabsatz der Birresborner Mineralquelle hat getrocknet eine schöne, lederbraune Farbe. Der mit destillirtem H^2O ausgesüsste und bei 100° getrocknete Absatz hat nach H. Vohl folgende Zusammensetzung:

Eisenoxyd	83,2535 %.
Kalk, kohlensaurer	3,7414 -
Magnesia, -	1,3283 -
Thonerde	0,0318 -
Manganoxydul	0,0665 -
Kieselsäure	0,8407 -
Phosphorsäure	2,5324 -
Arsenige Säure	1,3388 -
Lithion	Spuren
Kupferoxyd	-
Wasser und organ. Substanz	
(als Verlust berechnet)	6,8666 -
	<hr/> 100,0000 %.

(*Ber. d. deutsch. chem. Ges.* IX, 987.).

C. J.

Analyse des Grindbrunnens bei Frankfurt a/Main.

Der Grindbrunnen liegt etwa $\frac{1}{4}$ Stunde unterhalb Frankfurts fast unmittelbar am Ufer des Mains und wurde zuerst 1818 von Dr. med. Nonne eingehend besprochen, welcher eine Analyse von Dr. Joh. Phil. Burggrav aus dem Jahre 1751 erwähnt. 1837 veröffentlichte Alexander de Bary

eine chemische Untersuchung des Grindbrunnenwassers und bemerkt gleichzeitig in Betreff des Namens der Quelle: „Der Name „Grindbrunnen“ scheint der einzig wahre und echte zu sein; der in neuerer Zeit gebildete „Grünborn“ oder „Gründbrunnen“ ist abzuweisen, da es im höchsten Grade wahrscheinlich ist, dass das Wasser von seiner Wirksamkeit gegen Ausschlag seinen Namen erhalten hat.“ Eine neue Untersuchung hat nun R. Fresenius ausgeführt. Das Wasser des Grindbrunnens erscheint anfangs (mittelst einer Pumpe der Quelle entnommen) vollkommen klar, schmeckt weich, schwach salinisch, stark nach Schwefelwasserstoff. Die Temperatur desselben wurde bei 26,25° C. Lufttemperatur gleich 13,87° C. gefunden, das specifische Gewicht bei 17° C. = 1,002649. In vollkommen angefüllten Flaschen hält sich das Grindbrunnenwasser längere Zeit unverändert, bei Einwirkung der Luft zersetzt sich H^2S unter Schwefelabscheidung; wirkt Luft in reichlicher Menge ein, so oxydirt sich der ausgeschiedene fein zertheilte Schwefel wieder mehr oder weniger vollständig. Hat eine nicht ganz gefüllte Flasche des Wassers etwa 14 Tage lang gestanden, so ist der Geruch nach Schwefelwasserstoff völlig verschwunden.

Die quantitative Analyse ergab folgendes Resultat:

Das Wasser enthält in 1000 Gewichtstheilen (die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet):

Chlornatrium	2,346399 p. M.
Chlorkalium	0,032886 -
Bromnatrium	0,003970 -
Jodnatrium	0,000500 -
Salpetersaures Natron	0,002240 -
Phosphorsaures -	0,000201 -
Schwefelsaures Kali	0,004450 -
Kohlensaures Natron	0,257504 -
- Lithion	0,004170 -
- Ammon	0,015491 -
- Kalk	0,212191 -
- Strontian	0,005898 -
- Baryt	0,002975 -
- Magnesia	0,213003 -
- Eisenoxydul	0,001250 -
Kieselsäure	0,011190 -
Organische Stoffe	0,008401 -
Summa der festen Bestandtheile	<hr/> 3,122719 p. M.

Schwefelwasserstoff	0,009332 p. M.
Kohlensäure, mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,324214 -
Kohlensäure, freie	0,032925 -
Summa aller Bestandtheile	3,489190 p. M.

Der Grindbrunnen gehört demnach zu den starken Schwefelquellen mit erheblichem Kochsalzgehalt und mässigem Gehalte an doppelt kohlensaurem Natron und alkalischen Erden. Er ist ausgezeichnet durch einen beachtenswerthen Gehalt an Bromnatrium, Jodnatrium und kohlensaurem Lithion. (*Journ. f. pract. Chemie. Bd. 12. S. 400. 1875.*) C. J.

Analyse der St. Leon's-Quelle in Ostcanada.

Diese Quelle, welche in dem Kirchspiel St. Leon, Provinz Gusbec an den Ufern des Flusses du Loup, neun Meilen vom nördlichen Ufer des St. Peterssees an dem Fluss St. Lawrence liegt, enthält nach Chandler und Cairns in einer Gallone von 231 Cubikzoll, folgende Basen und Säuren:

Natrium	266,4666 Gran.
Kalium	7,1284 -
Lithium	0,2683 -
Calcium	8,4911 -
Baryum	0,4017 -
Strontium	0,2799 -
Magnesium	28,4067 -
Eisen	0,2157 -
Alaunerde	0,5839 -
Chlor	465,7858 -
Jod	0,2099 -
Brom	0,6298 -
Schwefelsäure	0,0408 -
Phosphorsäure	0,0845 -
Kohlensäure in Carbonaten	32,9166 -
- in Bicarbonaten	32,9166 -
Kiesel	1,3694 -
Organische Stoffe	Spuren
Wasser in Bicarbonaten	13,4658 -
- in phosphorsaur. Natron	0,0107 -
Sauerstoff im - -	0,0190 -
- im schwefels. Kalk	0,0082 -
- in den Carbonaten	11,9696 -
	871,6690 Gran.

(*The american Chemist. January 1876. No. 67. p. 241.*) Bl.

Unguentum cereum und andere Salben

sollen nach dem Schmelzen und Coliren „usque ad refrigerationem“ agitirt werden. Hans M. Wilder arbeitet nach einer andern Methode, die ihm ein alter Apotheker mittheilte und die auch die Friseure bei Bereitung von Pomaden anwenden sollen. Die geschmolzene Masse bleibt ungestört und wird nach dem völligen Erkalten mit dem Pistill von oben nach unten tüchtig durchgearbeitet. Die so bereitete Salbe ist weicher, erhärtet nicht an der Oberfläche und wird, nach Angabe von Aerzten, von der Haut leichter absorbirt als die „usque ad refrigerationem“ agitirte. Ein Einwand gegen diese Methode wäre der, dass es ein hübsches Stück Arbeit ist, Mengen von mehreren Kilogrammen erstarrter Wachssalbe mit dem Pistill durchzuarbeiten. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 215.*)

R.

Bei Zersetzung des Syrup. Ferri jodati

wirkt nach Versuchen von Clemmons Parrish das Licht wenig oder gar nicht mit, sondern ist diese eine Folge von Luftveränderungen in schlecht verschlossenen Flaschen. Syrup in 3 verkorkten Flaschen behielt in zweien das verlangte Aussehen, Syrup in 3 Gefässen mit Glasstöpseln veränderte sich in einem derselben, Syrup in 3 Flaschen, deren Korke mit Paraffin überzogen und sorgfältig verbunden waren, blieb in allen dreien unverändert. Alle diese Flaschen standen etwa einen Monat in einem Fenster, das während des grössten Theils des Tages den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt war. Zusatz von Phosphor- oder Citronensäure, wie Groves vorschlägt, schützt den Syrup gegen atmosphärische Einwirkungen, die seine Eigenschaften und sein Ansehen beeinträchtigen.

Das American Journal of Pharmacy hat wiederholt seit 1854 es zur Sprache gebracht, dass die Veränderungen des Syrup. Ferri jodati von dem oxydirenden Einflusse der Luft und nicht vom Lichte herrühren. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. p. 209.*) R.

Um zersetzten Syrup. ferri jodati

wieder herzustellen, empfiehlt Judge unterphosphorige Säure statt des unterschwefligsauren Natrons, weil dieses beim

Zusätze zu dem zersetzten Syrup zu Natriumsulphat wird, die Hälfte seines Schwefels niederschlägt und den Syrup eben so schlecht erscheinen lässt wie vorher. Unterphosphorige Säure hat dieselbe Verwandtschaft zu Sauerstoff und bewirkt dieselbe Aenderung wie das unterschwefligsaure Salz, macht aber den Syrup klar und giebt ihm seine ursprüngliche Farbe. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 142. 157.*) R.

Extract. Uva Ursi fluid. und Spirit. Aether. nitrosi

sollen bisweilen beim Mischen explodiren, wie zwei Mittheilungen in neuerer Zeit angeben. Nach Versuchen von Bidwell geschieht dies nicht, wenn der Spiritus Aetheris nitrosi gut ist; ist er aber alt und stark sauer, so entsteht Aufbrausen, das bei grösseren Mengen der Substanzen und in verschlossenen Gefässen wohl zu einer Explosion führen kann. Welche chemische Reaction dabei stattfindet, ist noch zu untersuchen. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 214.*) R.

Sassafras als Antidot gegen Pflanzengifte.

Thompson in Nashville erwähnt Sassafras als Antidot gegen Bilsenkraut und Tabak. Lyle berichtet von einem Kinde, das Stramoniumblüthen gegessen hatte und Vergiftungssymptome zeigte. Es erhielt Brechmittel und sechsmal alle halbe Stunde 10 Tropfen Sassafrasöl; darauf trat das Bewusstsein wieder ein, und als noch eine Dosis Ricinusöl gegeben war, konnte das Kind schon am nächsten Tage wieder lustig spielen und war von allen Schmerzen frei. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 276.*) R.

Chlorsaures Kali und Jodkalium.

Chlorsaures Kali und Jodkalium sind in angemessenen Dosen völlig harmlos. In Lösung reagiren beide Salze selbst bei Siedhitze nicht aufeinander, doch ist nachgewiesen, dass sie im Magen sich vereinigen und giftiges jodsaures Kali bilden. Melsen fand, dass Hunde jedes der beiden Salze in

Dosen von 5 bis 7 g. ohne Gefahr nehmen konnten, dass aber eine Mischung beider in wenigen Tagen die Thiere tödtete mit allen Symptomen der Vergiftung mit jodsaurem Kali. Diese Combination muss demnach vermieden werden. Ausserdem ist chloresaures Kali so unbeständig und giebt seinen Sauerstoff so leicht ab, dass man es nicht sicher mit einer oxydirbaren Substanz zusammen geben kann. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 277.*) R.

Der pharmaceutische Werth des Milchzuckers.

Biddle empfiehlt Scillapulver mit Milchzucker zu versetzen, um das Zusammenballen zu verhindern. Bibby hat denselben auch bei Gummiharzen, wie Ammoniacum, Asafötida, Galbanum, Guajac, Myrrha u. a. angewandt, die bisher zum Pulvern erhitzt wurden, wodurch ihr therapeutischer Werth leicht leidet. Er wendet entweder 1 Theil Milchzucker auf 3 Theile Gummiharz an, oder 1 Theil des erstern auf 2 Theile des letztern. Das so zubereitete Pulver wird in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Für Guajac und Scilla verwendet er 90 Theile Milchzucker. Ebenso empfiehlt sich Milchzucker zur Aufbewahrung von Campherpulver, das zunächst durch etwas Alkohol dargestellt, dann mit dem Zucker verrieben wird in dem Verhältnisse von 9 : 1. Der Milchzucker ist völlig indifferent und befördert auch die Emulsionbildung, da die Gummiharze durch ihn sich im feinsten Zustande der Vertheilung befinden. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 267 seq.*) R.

Gepresste Kräuter

haben keine andern Vorzüge, als dass sie bei ihrer Volumenverringerung weniger Platz einnehmen und dass es sich leicht mit ihnen hantiren lässt. Im Uebrigen verderben sie eben so leicht und werden eben so von Insecten angegriffen wie nicht gepresste, werden aber viel leichter schimmelig als diese. Aufbewahrung in Papierbeuteln oder Säcken genügt schon, um die medicinischen Bestandtheile vieler Pflanzen zu erhalten.

Miller schlägt Pappkästen vor, in welche die Pflanzen mit der Hand eingepresst werden und dabei locker genug bleiben, um von Zeit zu Zeit untersucht werden zu können.

Lloyd hat luftdicht verschlossene Zinnbüchsen angewandt. Die Pflanzen werden in ihrer vollen Kraft gesammelt, schnell und sorgfältig getrocknet, mit der Hand in die Büchsen gepresst und mit Chloroform besprengt, auf jedes halbe Kilog. Pflanzen etwa 15 g. Chloroform. Dann wird der Deckel sogleich aufgesetzt und die Ränder mit Wachs verstrichen. Kräuter wie Pfefferminze, Krauseminze u. s. w., die ihre Wirksamkeit ätherischen Oelen verdanken, können so sehr gut aufbewahrt werden; Wurzeln und Kräuter, die leicht von Insecten angegriffen werden, bleiben bei dieser Methode von ihnen verschont. Gegen das Chloroform kann nichts eingewandt werden, da es an der Luft schnell verfliegt, während ohne dasselbe selbst in den luftdicht verschlossenen Büchsen sich Insecten einfinden. Ferner hat der Chloroformdampf einen erhaltenden Einfluss auf die feinsten Bestandtheile unserer Pflanzen.

Die Zinnbüchsen können mit unbedeutenden Kosten erlangt werden und halten bei sorgfältiger Behandlung eine Reihe von Jahren aus. Die Käufer der Pflanzen werden gern einen etwas höhern Preis für diese zahlen, wenn sie kräftiger sind als die in gewöhnlicher Weise aufbewahrten.

Die Methode der Aufbewahrung der Pflanzen in Zinnbüchsen wurde zuerst von dem verstorbenen Professor Chapman vorgeschlagen. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 197 seq.). R.

Ueber ein Wismuthpräparat.

Unter den Präparaten, welche die amerikanische Pharmacie in den Arzneischatz einzuführen bestrebt ist, befinden sich auch mehrere Wismuthverbindungen, so z. B. ein citronensaures Wismuth $\text{BiC}^6\text{H}^5\text{O}^7$, welches man durch Digestion des basisch salpetersauren Salzes mit einer concentrirten Lösung von Citronensäure als ein beinahe in Wasser unlösliches krystallinisches Pulver erhält. Bei diesem Verfahren soll alle Salpetersäure frei werden und sich durch gründliches Auswaschen vollständig entfernen lassen. Häufiger gebraucht als dieses Präparat wird eine in Wasser lösliche Doppelverbindung mit Citronensäure und Ammoniak von der Formel $(\text{NH}^4)^3\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^7\text{Bi}(\text{OH})^3$, welche man durch geeignete Behandlung des vorerwähnten Wismuthcitrates mit Ammoniakflüssigkeit in schönen Krystallen erhält. (*The Chicago Pharmacist*. Vol. IX. No. 5. pag. 138.). Dr. G. V.

Prüfung der Salicylsäure.

Nach Kolbe darf nur die krystallisirte absolut reine Salicylsäure als Arzneimittel oder zur Haltbarmachung von Wein, Bier, Früchten etc. verwendet werden. Er empfiehlt folgendes einfaches Verfahren zur Beurtheilung der Qualität der käuflichen Salicylsäure. Man löst ein halbes Gramm in etwa der zehnfachen Menge starken Alkohols, giesst die klare Lösung in ein Uhrglas und lässt bei gewöhnlicher Lufttemperatur langsam verdunsten. Die dann zurückbleibende $C^7H^6O^3$ bildet rings um den Rand des Uhrglases einen Ring von schön efflorescirten Krystallaggregaten. Diese sind rein weiss, wenn die Salicylsäure ganz rein und umkrystallisirt war, aber gelblich oder gelb bei der bloß präcipitirten Säure. Ist die efflorescirte Masse bräunlich oder braun, so ist das Präparat, auch wenn es als Pulver weiss und äusserlich rein erscheint, als schlecht zu verwerfen. (*Journ. f. pract. Chem. Bd. 14. S. 143. 1876.*) C. J.

Einfluss der Kälte auf die Gewinnung der Milchproducte.

Entgegen der besonders in Frankreich allgemein verbreiteten Ansicht, dass die zum Abrahmen bestimmte Milch am Besten bei einer Temperatur von $12-13^{\circ}$ zu halten sei, constatirt Tisserand auf Grund angestellter Versuche, dass der Rahm sich um so schneller und reichlicher an der Oberfläche sammelt und eine um so reichlichere Ausbeute an Butter liefert, je näher die Temperatur der Milch dem Nullpunkt rückt, während gleichzeitig auch die Qualität der abgerahmten Milch, der Butter und des Käse eine bessere wird. Wahrscheinlich wird durch die niedere Temperatur die Entwicklung der Fermentorganismen hintangehalten und damit auch den ihrer Wirkung sonst zuzuschreibenden Veränderungen der Milch vorgebeugt. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXIII. pag. 278.*) Dr. G. V.

C. Bücherschau.

La sophistication des vins. Par A. Gautier, Professeur etc.
Paris, J. B. Baillièrre & Fils. 1877.

Einer der schwierigsten Punkte der technischen Chemie ist unstreitig die Untersuchung der Weine. In den weitaus meisten Fällen wird vom Interessenten dem Chemiker die einfache Frage gestellt: Ist der Wein „gefälscht“ oder ist er „Naturwein?“ und nicht sehr häufig ist der Letztere in der glücklichen Lage, im Gefühl seiner Verantwortlichkeit ein nach dieser oder jener Seite hin entscheidendes Urtheil abzugeben. Mit Freude wird daher jede Arbeit aufgenommen werden müssen, die dazu angethan ist, unsere Kenntniss der hier ins Spiel kommenden verwickelten Verhältnisse zu vermehren; das vorliegende Buch stellt eine solche dar und dies, wie die Wichtigkeit des Gegenstandes überhaupt, wird gewiss eine etwas ausführlichere Inhaltsangabe rechtfertigen. —

In der Einleitung macht der Verfasser zuvörderst interessante Angaben über Zweck, Methode und Umfang der Weinfälschung. Diese zerfällt nach ihm im Grossen und Ganzen in zwei Operationen, die aber meistens Hand in Hand gehen und sich gegenseitig bedingen, einerseits die künstliche Färbung der Weine, andererseits das Wässern, „Taufen“ derselben. Hieraus ergibt sich die Eintheilung des Buches von selbst.

In der ersten Abtheilung, handelnd von der künstlichen Färbung und ihrem Nachweise, bespricht der Verfasser die Frage, zu welchem Zweck man den Wein färbe und ob es passend sei, indifferente Farbstoffe zuzulassen. Das letztere entschieden verneinend, kommt er zur Betrachtung der einzelnen, die natürliche Farbe des Weines bedingenden Materialien und zur Bestimmung des Färbungscoefficienten. Letzterer Punkt kann im Grosshandel wichtig werden bei Weinlieferung nach Muster. Verf. bespricht die einzelnen Colorimeter, das einfachste, aus zwei nebeneinandergestellten Cylindern bestehend, in deren einem sich die Normalflüssigkeit, etwa das Muster, im andern der zu prüfende Wein befindet, und bei dem sich der Färbungscoefficient berechnet aus dem Verhältniss der zum Verdünnen bis zum gleichen Farbenton nothwendigen Wassermengen; dann die complicirteren Instrumente von Duboseq und Laurent, und endlich ein neues, von Andrieux construirt, jedoch noch nicht veröffentlicht, dem er eine grosse Zukunft vindicirt in der Weinbranche und der Tinctorialchemie überhaupt.

Das Princip derselben ist kurz folgendes. Zwei Lichtbündel treffen mit Hülfe total reflectirender Prismen das Auge; das eine passirt vorher eine Schicht des zu prüfenden Weines von beliebig veränderlicher und genau messbarer Dicke, das andere durchlief ein System zweier Nicols mit intergonirter, senkrecht zur Axe geschliffener Quarzplatte. Durch Drehen des oberen Nicols und Veränderung der Dicke der Weinschicht werden beide Farben genau auf denselben Ton eingestellt.

Man hat nun, nachdem dies geschehen, ein gewissermaassen absolutes, nicht, wie bei den anderen Colorimetern, relatives Resultat; die Messung der Drehung des Analysators gibt die bestimmte, bei bekannter und constanter Dicke der Quarzplatte beliebig oft und genau hervorrufbare Nuance der Farbe, die Messung der Schicht des Weines giebt den Färbungscoëfficienten.

Der Verfasser bespricht sodann eingehend die verschiedenen zur künstlichen Färbung des Weines verwendeten Stoffe, die charakteristischen Reactionen des reinen Weines, das allgemeine Verfahren um die künstliche Färbung zu entdecken, das specielle Verhalten der einzelnen Farbstoffe gegen verschiedene Reagentien und endlich den systematischen Gang zur Auffindung der betreffenden Fälschung. Hat man nach diesem Gange einen bestimmten Zusatz entdeckt, so giebt ein folgendes Kapitel noch Mittel zur Bestätigung der Verdachtsgründe durch eingehende Angabe der sichersten Reactionen. Die ganze Abtheilung schliesst mit einer interessanten Auseinandersetzung über die physiologische Wirkung der Theerfarbstoffe. Genaues Eingehen auf alle diese Verhältnisse ist nicht nothwendig, da die Hauptsachen und die dem Verfasser eigenthümliche Methode, als bereits im *Bullet. d. l. Soc. chim.* und den *Annal. d'hygiène* veröffentlicht, den Lesern dieser Zeitschrift durch Uebersetzung (*Archiv* 1876. Bd. 6. H. 6.) zugänglich gemacht sind. —

Der zweite Theil des Werkes behandelt, wie schon gesagt, die „Taufe“ des Weines, hier im weitesten Sinne genommen, und ihren Nachweis. Letzterer, im Allgemeinen mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, stützt sich auf Ermittlung des Verhältnisses der einzelnen Weinbestandtheile und Vergleichung mit dem als normal bekannten. Besonders ist hierbei die Bestimmung des Extractrückstandes wichtig und Verf. unterzieht die bisher dazu angewendeten Methoden einer verwerfenden Kritik. Verdampft man, wie gewöhnlich, den Wein im Wasserbade und trocknet den Rückstand bei 100°, so erhält man ein falsches und schwankendes Resultat. Falsch bewiesenermaassen und zwar zu niedrig, wegen der inneren Veränderung der Flüssigkeit, wegen der im Wasserdampfe stattfindenden Verflüchtigung der Fruchttäher und sogar des Glycerins; schwankend und unsicher wegen der beim anhaltenden Trocknen bei 100° stets stattfindenden Abnahme des Gewichts, die direct proportional der verwendeten Zeit ist und somit eine stetige Zersetzung des Rückstandes anzeigt.

Ein Rückstand von 16,7 p. Liter, erhalten nach 6 stündigem Trocknen, ging nach 10 stündigem auf 14,8 und nach 28 stündigem auf 14,0 herunter und auch hier war noch keine Gewichtsconstanz eingetreten. —

Es liegt allerdings auf der Hand, dass nach dieser unsicheren Methode gewonnene Resultate nicht die Grundlage der subtilen Ueberlegungen bilden können, die nöthig sind zum Nachweise einer Fälschung und der Verfasser setzte an die Stelle derselben eine andere, die nach zahlreichen Zahlenbelegen um höchstens einige hundertstel Procente schwankende Resultate giebt. Ihr Princip ist: Austrocknen einer scharf gewogenen Menge (c. 5 g.) Wein im luftleeren Raum über Schwefelsäure und später gläseriger Phosphorsäure. In höchstens 8 Tagen ist die Austrocknung vollendet und lohnt die angewandte Zeit reichlich durch die Sicherheit des Ergebnisses.

Aus einer Reihe gut stimmender Beobachtungen leitet der Verfasser die Zahl 0,775 ab, mit der multiplicirt das nach dem neuen Verfahren erhaltene Extract den Werth giebt, den man bei 100° gefunden haben würde, eine interessante Zahl, die beim Vergleich mit älteren Analysen dienlich ist. Hieraus giebt sich dann, nebenbei gesagt, wiederum 1,2903

als Correctionsfactor für den bei 100° gefundenen Werth, eine Annahme, die allerdings in schroffem Widerspruch steht mit der bis heute gerne angewandten Controle des direct gefundenen Rückstandes durch Bestimmung des specifischen Gewichtes des Phlegmas der Destillation, unter Zugrundelegung der von Balling für Zuckerlösung und Bierwürze ermittelten Beziehung zwischen Dichte und Procentgehalt. —

Nachdem so eine feste Grundlage gewonnen ist, bespricht der Verfasser in mehreren Kapiteln den Einfluss, den die verschiedenen mit dem Weine vorgenommenen Operationen auf das Gewicht des Trockenrückstandes haben. Alle diese Angaben sind Mittel aus zahlreichen von ihm aus- und angeführten Analysen. Das Gypsen bewirkt eine Zunahme von circa 3,95 p. Liter, das Schönen eine Abnahme von 0,3—1,0 p. Liter, eine Verminderung der Farbe um circa 5 % der ursprünglichen und eine bedeutende Verringerung des Tanningehaltes; durch die Aufbewahrung in Fässern erleidet der Rückstand eine Zunahme von 1,0—1,2 p. Liter, durch den Weingeistzusatz wird derselbe um eine dem Zusatz proportionale Menge durch Niederschlagen von Weinstein hinab gedrückt, durch Schwefeln oder Sistirung der Gährung durch andere Mittel, wie Salicylsäure vergrössert er sich durch unveränderte Glycose, die bestimmt und in Abzug gebracht werden muss.

Man sieht leicht ein, wie die Schlüsse erschwert werden durch das eventuelle Zusammenwirken dieser Verhältnisse und wie es der grössten Umsicht bedarf, um ein sicheres Urtheil abgeben zu können. Man würde nach dem Verfasser nun so verfahren, dass man zunächst feststellt, ob eine der eben erwähnten Operationen mit dem Weine Statt gehabt hat. Man erkennt das Gypsen an der neutralen Reaction der Asche und ihrem Reichthum an Sulfaten, die Schönung durch Bestimmen des Tanningehaltes. (Verfasser wendet die Oxydation des Kupfertannats in ammoniakalischer Lösung und Messen des absorbirten Sauerstoffs an.) Der Weingeistzusatz zeigt sich bei genauer Ermittlung des Glyceringehaltes und Berücksichtigung des Verhältnisses zwischen diesem und der vorhandenen Alkoholmenge im Vergleich zu der normalen, von Pasteur aufgefundenen Beziehung 1 : 14.

Mit Berücksichtigung der so gefundenen Anhaltspunkte vergleicht man dann den nach der neuen Methode gefundenen Trockenrückstand mit dem bekannten normalen eines Weines desselben Jahrganges und derselben Lage, eine Kenntniss, die, wie der Verfasser mehrfach bemerkt, sehr nothwendig ist, und zieht dann seine Gesamtfolgerungen. Näher auf die Methode dieser Schlüsse, von Verfasser an mehreren durchgerechneten Beispielen erläutert, einzugehen, ist hier nicht der Ort, der eben gegebene Hinweis auf die allgemeinen Grundlagen derselben möge genügen. — Es wird dann noch besprochen das Verschneiden der Weine mit Tresterwein, wobei der von Neubauer unlängst ermittelten polaristrobometrischen Methode nicht gedacht ist, und es folgt zum Schluss eine Zusammenstellung interessanter, in Frankreich von 1350 an bis zur Neuzeit gegen die Weinfälschung erlassener amtlicher Verordnungen. —

Im Allgemeinen muss das vorliegende, auch äusserlich vorzüglich ausgestattete Buch jedem Interessenten aufs wärmste empfohlen werden, als nicht nur vieles Neue bringend, sondern, was vielleicht noch wichtiger, auch zu weiteren Untersuchungen reichliche Anregung gebend. Letztere werden allerdings noch in grosser Menge nothwendig sein, schon um die Uebertragung der der Natur der Sache nach an französischen Weinen gewonnenen Resultate auf unsere Verhältnisse zu bewerkstelligen; wird aber, unter Festhaltung der in der betreffenden Schrift gegebenen Gesichtspunkte,

durch die Arbeit vieler in der Art eine genaue gewissermaassen Statistik unserer Weine geschaffen, so können wir hoffen, auf diesem Wege allmählig zu einiger Klarheit auf diesem vorläufig noch recht dunkelen Gebiete der chemischen Analyse zu gelangen.

Jülich. April 1877.

Dr. E. Rimbach.

Proceedings of the American Pharmaceutical Association at the 24. Annual Meeting, held in Philadelphia, Pa., Septbr. 1876. Philadelphia: Sherman & Co. 1877.

Die Generalversammlung des Apothekervereins der Vereinigten Staaten von N. Amerika tagte vom 12. bis 19. Septbr. 1876 in Philadelphia und war besucht von 371 Mitgliedern resp. Deputirten.

Der Bericht über den Verlauf derselben, welchem wissenschaftliche und practische Mittheilungen über die Erfahrungen des vergangenen Jahres beigelegt sind, liegt wiederum in Form eines starken Bandes, im Austausch gegen unser Archiv vor; die Form ist die bisherige geblieben.

Der bisherige Präsident L. Diehl giebt in einer Einleitung einen vorzüglichen Ueberblick über pharmaceutische Novitäten aller Nationen. Aus dem speciellen Theil sind hervorzuheben: Beschreibung eines neuen Schnellfiltrirapparates p. 55, einer eigenthümlich construirten chemischen Waage mit kurzen Armen (von Mendeleeief) p. 50, eines neuen Emulsionsmörserers p. 85 und einer Pillenpresse p. 89, sämmtlich mit Zeichnung. — Sodann folgen Berichte der ständigen Comités für den Drogenmarkt, für Verunreinigungen und Verfälschungen, für Einführung des Decimalsystems, für Gesetzgebung (Gesetz für Baltimore, betr. Verhinderung unbefugter Personen zur Bereitung und Feilhaltung von Arzneien; Gesetz für San Francisco, betr. Regulirung der practischen Ausübung der Pharmacie: Gesetz für Missouri, betr. die Ankündigung und den Verkauf von Gegenständen zum unmoralischen Gebrauch; Gesetz für Süd-Carolina, betr. Constituirung einer pharmaceutischen Gesellschaft.) Die nun folgenden freiwilligen Essays im Bereich der speciellen Pharmacie, Materia medica und Chemie bringen nichts Neues, was uns interessiren könnte. — Ein Verzeichniss der im verflossenen Jahre erschienenen Literatur von L. Diehl ist ebenso vollständig und alle civilisirten Nationen umfassend, wie die Einleitung desselben Verfassers. —

Die Generalversammlung selbst wird eröffnet vom Prof. Markoe. In seiner Anrede zieht er Parallelen zwischen der Centennialfeier der Unabhängigkeitserklärung der V. Staaten von N. Amerika und dem 25 jährigen Stiftungsfest des N. Amerikanischen Apothekervereins; er führt aus, dass Männern, welche grosse Ideen hervorriefen, der Dank späterer Aeonen gebühre, sei es, dass deren Fortentwicklung auf politischem, socialem oder wissenschaftlichem Boden stattfinde, und giebt einen kurzen Abriss der Geschichte und Bestrebungen des Vereins; der sieben verstorbenen Mitglieder wird gedacht und besonders der grossen Verdienste von Procter und Parrish, deren Ruf ja auch bis zu uns gedrungen ist. — Nach Erledigung der üblichen Feierlichkeiten, Prüfung der Legitimationen etc., erfolgen Berichterstattungen des Comités, welche für bestimmte Zwecke gewählt sind, neue Mitglieder werden aufgenommen, neue Vorstände (Charles Bullock Präsident) gewählt, als Versammlungsort für 1877 wird Toronto — Ontario ausersehen; eine geringe Statutenänderung wird beantragt, eine

Anzahl wissenschaftlicher Fragen, welche von Jahr zu Jahr gestellt und von den Mitgliedern zur Beantwortung nach Wahl übernommen worden, finden ihre Erledigung; zur Erkennung der Mitglieder sollen Marken von Nickel geschlagen werden (ein Dreiblatt, auf welchen Mörser und Götting'scher Kühler ruhen); Rechnung wird gelegt und dechargirt; die Mitgliederzahl beträgt 1066. Die Versammlung wird von zahlreichen Gästen besucht, welche zu erhöhten Sitzen geführt werden; andererseits erfolgte eine Reihe von Einladungen an die Versammlung, welchen dieselbe Folge leisten wird.

Den Schlussbericht bildet das, von einem besonderen Comité bearbeitete, Verzeichniss der, für Pharmacie wichtigen, Ausstellungsgegenstände. Dies zerfällt in folgende Abtheilungen: Drogen, Chemicalien und Mineralien, pharmaceutische Präparate, äther. Oele und Essenzen, Apparate und Ausstattungsgegenstände. Bei den einzelnen Gegenständen sind deren Eigenthümlichkeiten, sowie ihre Verwandten kurz angegeben, auch sind dieselben von pharmacognostischen und handelspolitischen Bemerkungen begleitet, wie denn überhaupt sich dieser ganze Theil durch grosse Sorgfalt und grossen Fleiss in der Bearbeitung auszeichnet.

Statuten und Mitgliederverzeichniss bilden den Schluss des Bandes, welcher mit dem Portrait von John Milhan (Präsident von 1867 — 1868) geschmückt ist. Die typographische Ausstattung ist gut, indessen fehlt diesmal der Einband.

Dr. F. Elsner.

Pharmacy in its Sanitary relations. Rede von Prof. John Maisch, Philadelphia.

Die Rede, welche vom Permanentsecretair des N.-Amer. Apothekervereins bereits 1874 gehalten worden ist, hat ihre Veröffentlichung in dem Organ der „Amerikanischen Gesellschaft für öffentliche Gesundheitspflege“, erst neuerdings gefunden; ein Specialabdruck liegt vor.

J. Maisch bespricht das Verhältniss der Apotheker zu den Aerzten und zum Publikum und die Folgen daraus für das öffentliche Wohl. Es handelt sich hierbei in erster Linie um Verwendung von Drogen von minder guter Beschaffenheit, ferner um die grossen Differenzen mit Bezug auf Anfertigung bestimmter pharmaceutischer Compositionen von gleichem Namen, schliesslich um den Unfug mit Specialitäten, Patentmedicinen und Mixturen zum verbrecherischen Gebrauche. Er weist nach, mit Bezug auf Deutschland, dass sich das letztgenannte Uebel durch Polizeigesetze nicht unterdrücken liesse, empfiehlt gegen beide letztgenannten Uebelstände eine periodische Veröffentlichung von genauen Vorschriften und freiwilliger Nacharbeiten, und gegen sämmtliche Uebel, unter denen das öffentliche Wohl augenblicklich leidet, eine bessere Ausbildung des pharmaceutischen Standes im allgemeinen, sowohl nach wissenschaftlicher Seite hin, als wie nach innerer Entwicklung eines gemeinsamen Begriffes von Standesehre, — und diese Ziele würden vorzugsweise vom Apothekerverein verfolgt.

Dr. F. Elsner.

ARCHIV DER PHARMACIE.

7. Band, 6. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Dorpat.

Beiträge zur Chemie der wichtigeren Gummi-
harze, Harze und Balsame.

Von Mag. pharm. Ed. Hirschsohn.

Nebst 1 Abbildung.

Wie die bei der Untersuchung des Galbanum, Ammoniak, Sagapen und Opopanax*) ausgeführten qualitativen Versuche zeigen, lassen sich die genannten Gummiharze vermittelst chemischer Reactionen nicht allein neben einander diagnostizieren, sondern auch in ihren wichtigsten Handelssorten erkennen. Von den quantitativen Versuchen giebt namentlich das Verhalten des Petroleumäthers**) zu den genannten Gummiharzen nicht allein ein ausgezeichnetes Mittel an die Hand

*) Pharmaceut. Zeitschrift f. Russland. Band XIV, 1875. pag. 225.
Journal de pharmacie d'Anvers 1876. Jahresbericht f. Pharmacie 1875.
pag. 330.

**) Archiv f. Pharmacie. 3. Reihe. Band 9. Heft 2. pag. 187.
In dem hier befindlichen Referate über meine Arbeit hat sich ein Fehler eingeschlichen, welcher das ganze Referat werthlos macht. Nicht der Petroleumätherrückstand soll 65 %, 63 %, 60 %, 66 %, 55 % vom Gewicht der verschiedenen Galbanum- und Ammoniaksorten ausmachen, sondern es soll die Summe der in Petroleumäther und in Aether löslichen Bestandtheile der Gummiharze diese Gewichte zeigen.

zur Werthbestimmung der Drogen, sondern es gestattet dasselbe auch einige Verfälschungen nachzuweisen.

Diese Resultate machten es wünschenswerth, auch die übrigen Gummiharze, Harze und Balsame einer ähnlichen Prüfung zu unterwerfen und folgte ich darum mit Vergnügen der Aufforderung des Herrn Professor Dragendorff, diese Untersuchung zu übernehmen. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dragendorff, für seine mir jederzeit gewährte Unterstützung mit Rath und That, wie auch für das auf das lebenswürdigste mir zur Verfügung gestellte so reichhaltige Material der Sammlung des hiesigen pharmaceutischen Institutes hier öffentlich meinen innigsten Dank abzustatten.

Bei dieser Arbeit kam es hauptsächlich darauf an, Reagentien aufzufinden, welche auf eine möglichst grosse Zahl der Harze etc. in möglichst charakteristischer Weise wirkten, desgleichen Manipulationen anzuwenden, welche bei der grösseren Mehrzahl der mir vorliegenden Körper ein Urtheil über die Natur derselben gestatteten. Als Ideal schwebte mir die Aufstellung eines systematischen Ganges der Analyse vor, welchem folgend man mit möglichst wenig Reagentien und möglichst einfachen Manipulationen ein Urtheil über die Natur eines vorliegenden Harzes oder einzelner seiner Bestandtheile, falls solche etwa bei Untersuchung eines Medicamentes oder Geheimmittels isolirt wären, erlangen, endlich auch die wichtigeren Handelssorten einer harz- oder schleimharzartigen Droge entscheiden konnte.

Ich habe im Laufe der Zeit alle mir zugänglichen Harze, Gummiharze und Balsame bearbeitet. Die erhaltenen Resultate nebst dem Detail der Versuchsreihen der Res. Laccæ, der Sang. dracon., der Xanthorrhoeaharze, der Asa-foetida, der Myrrha und des Bdellium habe ich zu meiner Inauguralabhandlung benutzt und ist dieser Theil auch in der pharmac. Zeitschrift für Russland 1877 p. 1. p. 33. p. 65 und p. 97 erschienen. Hier gebe ich das Detail der Versuche mit den übrigen Gummiharzen, Harzen und Balsamen, dem ich, um Wiederholungen zu vermeiden, eine Beschreibung der Mani-

pulationen und Aufzählung der angewandten Reagentien voraus gehen lasse.

Als Reagentien dienten mir:

1) Alkohol von 95 % Tralles. Angewandt wurde dieses Lösungsmittel in der Weise, dass 0,5 g. des fein verriebenen Gummiharzes oder Harzes oder 15 Tropfen des Balsams mit 5 C.C. Alkohol übergossen, durchgeschüttelt und, falls sich hierbei keine vollständige Lösung gebildet hatte, bis zum Sieden erwärmt wurden. Die erhaltene Lösung wurde, falls ein Theil ungelöst blieb, filtrirt und in 3 Theile getheilt.

2) Alkoholische Bleiacetatlösung. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von krystallisirtem Bleiacetat in 95 % tigem Alkohol. Der eine Theil der unter 1 erhaltenen alkoholischen Lösung, wurde anfangs mit einigen Tropfen, schliesslich mit einem gleichen Volumen der Bleiacetatlösung versetzt. Entstand hierbei eine Trübung oder ein Niederschlag, so wurde die Mischung bis zum Aufwallen erhitzt.

3) Alkoholische Eisenchloridlösung. 1 Theil krystallisirtes Eisenchlorid in 10 Theilen 95 % tigem Alkohol. Von dieser Lösung wurden einige Tropfen zu dem 2. Theil der alkoholischen Lösung gefügt.

4) Ammoniakflüssigkeit (wässrige) von 0,96 sp. Gew. Der 3. Theil der alkohol. Lösung wurde mit dem doppelten Volumen Ammoniakflüssigkeit versetzt.

5) Aether. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass 0,2 g. des verriebenen Harzes etc., oder 6 Tropfen des Balsams mit 2 C.C. Aether übergossen, durchgeschüttelt und falls nöthig filtrirt wurden. Die klare Lösung wurde hierauf mit dem doppelten Volumen 95 % tigen Alkohols versetzt.

6) Aether-Alkohol. Gleiche Volumina Alkohol von 95 % und Aether. Angewandt wurde diese Mischung in demselben Verhältniss wie bei Aether angegeben.

7) Chloroform. Dasselbe muss frei von Alkohol sein, weil bei Gegenwart des letzteren sich einige Harze, wie z. B. Copal anders verhalten. Auch hier wurden die Versuche in den schon bei Aether angegebenen Mengen ausgeführt.

8) Bromlösung. Von derselben Stärke wie sie von Prof. Dragendorff bei seinen Versuchen mit ätherischen Oelen angewandt worden, nemlich eine Lösung von 1 Theil Brom in 20 Theilen Chloroform. *) Von diesem Reagens wurden 5 Tropfen zu der unter 7 erhaltenen Chloroformlösung gefügt.

9) Concentr. engl. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. Auch hier wurden 0,2 g. des fein verriebenen Gummiharzes etc., oder 6 Tropfen des Balsams mit 2 C.C. Schwefelsäure übergossen, durchgeschüttelt und nachdem die Mischung einige Minuten gestanden in 2 Theile getheilt. Den einen Theil versetzte ich mit dem 10fachen Volumen destillirten Wassers, den anderen Theil aber mit dem 3fachen Volumen 95 % tigen Alkohols.

10) Salzsaurer Alkohol, erhalten durch Sättigen von 95 % tigem Alkohol mit getrocknetem Salzsäuregas. Die Versuche sind hier ebenfalls mit der verriebenen Drogue und in demselben Verhältnisse, wie bei der Schwefelsäure angegeben, ausgeführt.

11) Natroncarbonatlösung, eine bei circa 17° C. gesättigten Lösung von krystall. Natroncarbonat in destill. Wasser. Dieses Reagens habe ich ebenfalls auf die verriebene Drogue und zwar in denselben Mengen wie beim Alkohol angegeben, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch kochend einwirken lassen. Die sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie durch Kochen erhaltenen Auszüge wurden direct in Essigsäure filtrirt.

12) Chlorkalklösung, eine gesättigte Lösung von Chlorkalk in destillirtem Wasser. Stückchen des Gummiharzes oder Harzes, oder einige Tropfen des Balsams wurden mit der Chlorkalklösung übergossen.

13) Petroleumäther. Die Versuche mit diesem Lösungsmittel sind mit denjenigen Antheilen, welche zwischen 20 und 40° C. sieden, ausgeführt worden. **) Wo ich auch

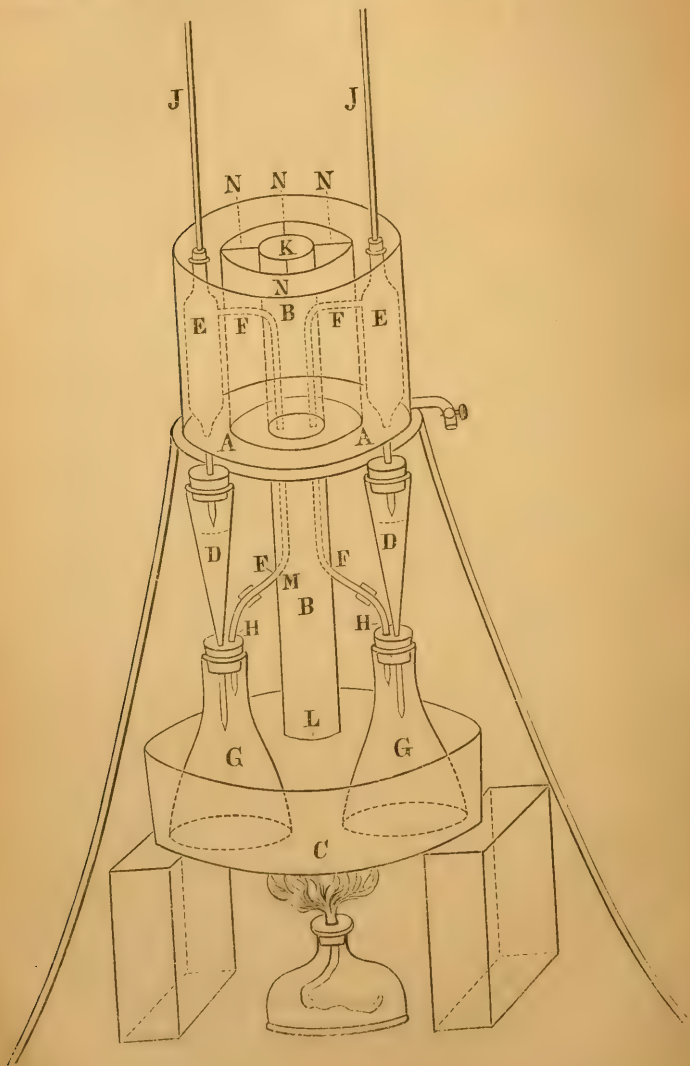
*) Pharmac. Journal and Trans. V. 5. No. 289. 294. 296.

**) Die Fractionirung wurde mit dem von Linnemann empfohlenen Apparate ausgeführt und liessen sich 2 Proben des im Handel erscheinenden Petroleumäthers in folgende Fractionen zerlegen:

Versuche mit einem Petroleumäther ausgeführt, der einen andern Siedepunkt hatte, wird bei der entsprechenden Drogue angeführt werden. Um eine so vollkommene Extraction wie möglich zu erreichen, wurden die auf das feinste verriebenen und je nach der Consistenz mit der 3—20fachen Menge Glaspulver gemengten Drogen so lange mit Petroleumäther behandelt, als noch etwas aufgelöst wurde. Da hierbei grosse Mengen von Petroleumäther nöthig waren und wegen der Flüchtigkeit grosse Verluste stattfanden, habe ich die Extraction in einem modificirten Tollens'schen Apparat, der 6 Extraktionen auf einmal gestattete, ausgeführt. Die Zeichnung auf Seite 486 zeigt die Zusammenstellung des Apparats. A ist ein rundes Blechgefäss, in welchem sich 6 im Kreise gestellte, aus Weissblech gefertigte Condensatoren E, von denen in beistehender Zeichnung nur zwei angegeben sind, befinden. Sie sind mit 3 Oeffnungen versehen, deren obere mit einem durchbohrten Kork, in welchem sich ein langes Glasrohr (J) befindet, geschlossen wird. Die untere dagegen, welche spitz zuläuft, reicht in das Gefäss A hinein und endlich ist an die Seitenöffnung eine Bleiröhre F gelöthet. Dieses Bleirohr läuft in den schmalen, ebenfalls aus Weissblech gefertigten Cylinder B, welcher bei K offen, bei L aber verschlossen ist, um wieder bei M herauszutreten. Als Extractionsgefässe dienten mir trichterförmige Blechgefässe D, die mittelst eines gutschliessenden Korkes mit den Condensatoren E verbunden wurden und deren verjüngte Enden in die Glaskölbchen G, welches mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen waren, ragten. Durch die eine dieser Oeffnungen ging das Extractionsgefäss mit seinem spitzen Theile, durch das andere das Ende des Bleirohres F. Die Glaskölbchen G befanden sich in dem flachen Blechgefäss C. Das obere Gefäss A ruht auf einem Eisengestell und ist mit dem

	Vers. I.	Vers. II.
bei 20—40° C. siedend	8 %	und 22 %.
40—60° C.	32 -	20 -
60—80° C.	36 -	40 -
80—100° C.	22 -	18 -

Gefässe B mittelst Klammer N befestigt. Das Gefäss B ist bis F mit Pappe umgeben, um so viel wie möglich die Wärme vom Gefäss A abzuhalten. Beim Benutzen des Apparates bringt man in die Extractionsgefässe D Papierfilter und in diese die, wie früher angegeben, aufs feinste verriebene



und mit Glaspulver gemengte, zu extrahirende Substanz, in die Glaskölbchen G aber circa 30 — 40 C.C. Petroleumäther. Nachdem alle Korke gut befestigt sind, wird in das Gefäss A Eis und Wasser, in die Gefässe B und C aber kochendes Wasser gebracht und sofort beginnt die Extraction, welche mittelst einer unter das Gefäss C gebrachten Lampe stundenlang im Gange erhalten werden kann.

Von den erhaltenen Auszügen wurde der Petroleumäther zum grössten Theil entweder durch Destillation, mittelst Wasser von 60° C., oder an der Luft entfernt und der letzte Rest über Kalk und Schwefelsäure verdunstet, bis 2 auf einander folgende Wägungen übereinstimmten.

Hierauf wurden die Auszüge zur Entfernung der flüchtigen Substanzen auf 120° C. erwärmt und bei dieser Temperatur erhalten, bis keine Verluste mehr wahrzunehmen waren; wozu gewöhnlich 2 — 3 Stunden hinreichten.

Da namentlich bei Harzen, von denen sich grössere Mengen in Petroleumäther lösten, die Entfernung des letzteren bei gewöhnlicher Temperatur nicht vollkommen zu erreichen war und die so erhaltenen Zahlen demnach keinen Werth haben, so habe ich hier nur diejenigen angeführt, welche nach dem Erwärmen auf 120° C. erhalten wurden. Hier konnte aber mit dem Petroleumäther äther. Oel verflüchtigt sein.

14) Jodlösung. Eine Lösung von Jod in Petroleumäther. Angewandt wurde diese in der Art, dass einige Tropfen derselben zum Petroleumätherauszuge der entsprechenden Droge hinzugefügt und dabei beobachtet wurde, ob eine Veränderung der violetten Farbe der Jodlösung stattfand.

15) Fröhdes Reagens, 1 Ctg. Natriummolybdat auf 1 C.C. Schwefelsäure enthaltend. Einige Tropfen dieses Reagens wurden auf den bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges gebracht.

16) Unreines Chloralhydrat. Von mir im Laufe der Arbeit als „Chloralreagens“ bezeichnet. Ein immer gleiche Reactionen gebendes Präparat erhält man nach meinen Versuchen auf folgende Weise: Man leitet in absoluten Alkohol so lange trockenes Chlorgas, bis dasselbe nicht mehr

aufgenommen wird. Hierbei muss der Alkohol anfangs abgekühlt, später aber bis auf 100° C. erwärmt werden.

Die erhaltene syrupöse Flüssigkeit wird hierauf, nachdem sie erkaltet, mit dem 4fachen Volumen conc. engl. Schwefelsäure vermischt, durchgeschüttelt und zum Absetzen hingestellt. Das sich nach 48 Stunden als eine Masse abgeschiedene Metachloral wird mit $\frac{1}{3}$ Gewichtstheilen destillirtem Wasser zu einem Brei verrieben und der Destillation unterworfen. Das Destillat bildet eine syrupdicke farblose Flüssigkeit, welche von Wasser erst nach längerem Stehen gelöst wird, und stellt so das Reagens dar. Alle Versuche, die ich mit den verschiedensten Gemengen von reinem Chloral und Chloralhydrat mit conc. Schwefelsäure, Salpetersäure und Chloressigsäure angestellt habe, gaben mir andere Reactionen als das obige Präparat. *) Chloralreagens wurde in derselben Weise wie Fröhdes Reagens angewandt.

Ausser den ebenangeführten Versuchen habe ich auch eine Prüfung auf Stickstoff, Schwefel, Zimmtsäure und unter den Producten der trockenen Destillation auf Umbelliferon ausgeführt. Die Prüfung auf Schwefel wurde nach der von Prof. Vohl empfohlenen Methode durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Drogue mit einem Stückchen Natriummetall und Behandeln der Schmelze mit destillirtem Wasser vorgenommen. Die nach dem Filtriren der alkalischen Lösung erhaltene Flüssigkeit wurde in 2 Theile getheilt. In dem einen Theile wurde auf Schwefelalkalien mit einer frischbereiteten Lösung von Nitroprussidnatrium (1:60), in dem anderen auf Stickstoff durch Versetzen mit einer Lösung von schwefels. Eisenoxyduloxyd und Chlorwasserstoffsäure geprüft.

Den Nachweis des Umbelliferons unter den Producten der trockenen Destillation führte ich in der Weise aus, dass kleine Mengen (circa 0,5 — 1 g.) des zu prüfenden Körpers in einem Reagensglase so lange erhitzt wurden, bis

*) Conf. Dragendorff, Jahresbericht f. Pharmacognosie. Band X. 1875. pag. 333.

der Boden des Glases rothglühend wurde. Nach dem Erkalten wurde der Glührückstand und das oberhalb an den Wänden des Glases sich befindliche theerartige Product mit destillirtem Wasser ausgekocht und filtrirt. Ist Umbelliferon zugegen, so wird hierbei eine schön blau fluorescirende Flüssigkeit erhalten, welche sich beim Erkalten trübt. Diese Trübung verschwindet nach Zusatz einiger Tropfen Kali- oder Natronlauge, um einer noch intensiveren Fluorescenz Platz zu machen.

Was endlich die Prüfung auf Zimmtsäure betrifft, so habe ich diese in der Art ausgeführt, dass ich das verriebene Harz oder Gummiharz mit Natroncarbonatlösung kochte und diese kochende Flüssigkeit mit einer Lösung von Kaliumhyper-manganat versetzte, worauf bei Gegenwart von Zimmtsäure ein deutlicher Bittermandelgeruch wahrzunehmen war.

Betrachten wir nun die Resultate, welche ich bei meinen Versuchen mit den einzelnen Harzen etc. erhalten habe, so glaube ich noch auf die grosse Zahl der von mir untersuchten Proben aufmerksam machen zu dürfen. Ich bin der Ansicht, dass gerade wegen dieses grossen Materiales meine Schlüsse gegen den Einwand, dass sie nicht auf jedes Exemplar der betreffenden Drogue passen, geschützt sind. Die Belegstücke zu den hier vorgeführten Versuchen befinden sich in der Sammlung des Dorpater pharmaceutischen Institutes und es kann diese Arbeit auch als eine Beschreibung der in obiger Sammlung vorhandenen Harze etc. gelten.

I. **Resina Copal** habe ich in folgenden Proben untersuchen können:

1) Copal ostindic. von Gehe für die Sammlung des pharmaceutischen Institutes bezogen. Flache Stücke von blassgelber Farbe, durchsichtig und vollständig klar. Oberfläche mit Warzen versehen.

2) Copal ostindic. aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes; wie die vorige Probe.

3) Copal ostindic. in der Martiny'schen Sammlung als „Salem Copal“ bezeichnet; wie No. 1.

4) Copal ostindic. feinste Sorte, aus der Martiny'schen Sammlung. Wie die vorigen Proben, nur dunkler gefärbt und irisirend.

5) Copal ostindic. in der Martiny'schen Sammlung als „Harz aus Russland“ bezeichnet. Heller als alle vorhergehenden Proben, Warzen flacher. Die Sorte scheint einmal durch den St. Petersburger Zoll gegangen zu sein und die vorliegende Probe dürfte durch Ludwig an Martiny gelangt sein.

6) Copal ostindic. aus der Martiny'schen Sammlung; wie No. 4.

7) Copal ostindic. aus der Martiny'schen Sammlung; wie No. 1, nur grössere Stücke.

8) Copal ostindic. aus der Martiny'schen Sammlung und mit „elect. fossil.“ bezeichnet; wie No. 4.

9) Copal ostindic. aus der Martiny'schen Sammlung mit der Bezeichnung „aus rohem westindischem Copal mundirt.“ Verschieden geformte, meist flache Stücke, die sehr ähnlich der Sorte No. 1, nur grösser.

10) Copal ostindic. in der Martiny'schen Sammlung als westindischer Copal in kleinen Stücken bezeichnet. Stücke von 0,3 bis 2 □ Centimeter Grösse und 0,2 Cent. Dicke mit Warzen versehen.

11) Copal ostindic. ebenfalls in kleinen Stücken und aus derselben Sammlung; wie die vorige Probe.

12) Copal ostindic. in mittelgrossen Stücken, war in der Martiny'schen Sammlung ebenfalls als westindischer Copal bezeichnet. Der Probe No. 10 sehr ähnlich, nur viel grosse Stücke, auch befinden sich geschälte darunter.

13) Copal ostindic. mit derselben Bezeichnung und aus derselben Sammlung wie die No. 12.

14) Copal ostindic. crud., aus der Martiny'schen Sammlung. Flaches, mit einer rothbraunen Kruste versehenes Stück, die Kruste gleichfalls mit Warzen versehen.

15) Copal ostindic., als Copal von Sierra Leone in den Handel gekommen, aus der Martiny'schen Sammlung. Halbkugelförmige Stücke, die mit Warzen versehen sind.

16) Copal ostindic., aus der Martiny'schen Sammlung. Kugelförmige Stücke, die ebenfalls mit Warzen versehen sind.

17) Eine als Copal afrikan. mund. bezeichnete Probe aus der Sammlung des pharmac. Institutes. Halbkugelförmiges Stück, das auf der einen Seite geschält, auf der anderen mit flachen Warzen versehen.

18) Copal mit der Bezeichnung „aus rohem Copal mundirt“ aus der Martiny'schen Sammlung; wie No. 14.

19) Copal ohne weitere Bezeichnung aus der Martiny'schen Sammlung. Grosse geschälte Stücke, welche auf einzelnen Stellen noch Warzen wahrnehmen lassen. Einzelne Stücke zeigen abwechselnd schalenförmig über einander gelagerte durchsichtige und trübe Stellen.

20) Copal ohne weitere Bezeichnung aus der Martiny'schen Sammlung. Flache, geschälte Stücke.

21) Copal von Angola aus der Martiny'schen Sammlung. Flaches Stück, das mit einer ziemlich starken rothbraunen Kruste, welche grosse Narben zeigt, bedeckt ist. Siehe auch Muspratts Technische Chemie 1876. Band III. pag. 717.

22) Copal aus einer Handlung Dorpats. Der vorigen Probe gleich, nur sind die Stücke rundlich.

23) Copal, von Gebrüder Kaufmann in Suhl aus der Martiny'schen Sammlung. Der Probe No. 22 gleich, nur grössere Stücke. Beigemengt war ein Harz, das unter No. 52 aufgeführt werden wird.

24) Copal aus der Hofapotheke in Darmstadt, ebenfalls aus der Martiny'schen Sammlung. Ist ein Angola-Copal und der Probe No. 22 gleich.

25) Copal v. Angola aus der Martiny'schen Sammlung; wie No. 22.

26) Copal aus einer Apotheke Dorpats; wie No. 22.

27) Copal, ägyptischer ungeschälter von Gehe für die Sammlung des pharmaceutischen Institutes bezogen. Stücke, die auf der einen Seite flach und auf der anderen erhaben rundlich sind. Oberfläche mit einer weissen Kruste bedeckt, welche beim Befeuchten mit Alkohol verschwindet.

28) Eine als Copal african. natur. in der Sammlung des pharmaceutischen Institutes bezeichnete und von Gehe bezogene Probe. Unregelmässige Stücke, die wie bei der vorigen Probe (No. 27) mit einer weissen Harzkruste überzogen sind.

29) Eine als westindischer Copal bezeichnete Probe aus der Martiny'schen Sammlung. Das eine Stück dieser Probe gleicht vollkommen der Probe 28, ist nur viel mehr verunreinigt durch eingeschlossene Rindenstücke. Das andere Stück hingegen besitzt keine weisse Kruste und ist viel reiner. Zu Reagentien zeigen Beide ein gleiches Verhalten.

30) Ein als Copal von Zanzibar in den Handel gekommene Probe aus der Martiny'schen Sammlung; wie No. 28.

31) Copal ohne weitere Bezeichnung aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes, wie No. 27.

32) Ein dem Kowrie Copal No. 74 beigemengtes Stück, welches der Probe No. 27 gleicht, nur ist die weisse Kruste hier mit röthlichen Pünktchen versehen.

33) Copal, ägyptischer in rundlichen Stücken aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Geschältes Stück von weingelber Farbe.

34) Eine als mundirter afrikanischer Copal bezeichnete Probe aus derselben Sammlung. Der vorigen Probe gleich, von hellerer Farbe.

35) Copal, weicher afrikanischer, der auch zuweilen als westindischer in den Handel kommt, von Gehe bezogen. Unregelmässig geformtes, innen trübes Stück, welches auf der Oberfläche stellenweise mit einer gelben Verwitterungskruste versehen ist.

36) Copal, der dem rohen brasilianischen Copal No. 76 beigemengt war. Verschieden geformte Stücke, die mit einer dicken weissen Kruste versehen sind.

37) Copal aus einer Handlung Dorpats. Tropfenförmige, fast farblose, durchsichtige Stücke, die auf der Oberfläche eben und an einzelnen Stellen mit einer sehr dünnen weisslichen trüben Schicht bedeckt. In einzelnen Stücken befinden

sich Rindenfragmente eingeschlossen; auch sind einige wie von Rauch geschwärzt.

38) Copal ohne weitere Bezeichnung aus der Martiny'schen Sammlung. Der Probe No. 35 sehr ähnlich, aber dunkler gefärbt.

39) Copal, afrikanischer aus der Martiny'schen Sammlung. Unregelmässiges Stück von weingelber Farbe und mit einer dünnen weisslichen Kruste versehen.

40) Copal, afrikanischer aus der Martiny'schen Sammlung. Aehnlich der vorigen Probe, aber ohne Kruste.

41) Copal ohne weitere Bezeichnung aus der Martiny'schen Sammlung. Geschältes, auf der einen Seite flaches, auf der anderen gewölbtes Stück.

42) Copal, als westindischer bezeichnet und von Gehe für die Sammlung des pharmaceutischen Institutes bezogen. Verschieden geformte, vollkommen durchscheinende Stücke von weingelber Farbe. Oberfläche eben, glänzend und ohne Kruste.

43) Copal von Manilla aus der Martiny'schen Sammlung. Ein grosses (circa 2 Pfund schweres) Stück aus lauter zusammengeflossenen Tropfen gebildet, wodurch dasselbe ein stalaktitenartiges Aussehen erhält. Farbe bräunlich gelb, Harz durchscheinend, stellenweise auch trübe. Oberfläche mit einer dünnen grauen Kruste überzogen und zeigen einzelne Stellen Anfänge von Warzenbildung.

44) Eine als ord. Mastix von Manilla bezeichnete Probe aus der Martiny'schen Sammlung. Es sind kleine Stücke, die der vorigen Probe No. 43 vollkommen gleichen.

45) Copal von Manilla aus der Martiny'schen Sammlung. Sehr brüchige Stücke von schmutzig gelber Farbe, trübe und verunreinigt mit Pflanzentheilen.

46) Copal von Manilla aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes; wie die Probe No. 45.

47) Copal von Manilla aus der Martiny'schen Sammlung. Dunkelbraune, durchsichtige Stücke.

48) Copal ohne weitere Bezeichnung aus der Martiny'schen Sammlung; wie No. 45.

49) Copal von Manilla aus der Martiny'schen Sammlung. Einzelne Stücke gleichen vollkommen der No. 45, andere wieder der No. 47.

50) Copal von Manilla aus der Martiny'schen Sammlung. Dunkelbraunes, durchscheinendes und mit dunkleren Streifen durchzogenes Stück.

51) Eine von Ludwig aus St. Petersburg an Martiny gesandte Probe mit der Bezeichnung Copal, welche von Martiny für eine Dammarsorte gehalten wird. Stimmt vollkommen überein mit dem in Muspratts Technischer Chemie 1876. Band III. pag. 719 beschriebenen Borneo-Copal.

52) Ein der Probe No. 23 beigemengtes Harz. Ist gleich der eben abgehandelten Probe No. 51.

53) Copal ohne weitere Bezeichnung aus der Martiny'schen Sammlung; wie No. 47. Ist Manilla-Copal.

54) Eine als Copal ostind. crud. bezeichnete Probe aus der Martiny'schen Sammlung. Ein flaches Stück, das mit einer rothbraunen dicken Kruste versehen. Die Letztere ist eben und befinden sich unter derselben keine Warzen. Ist ebenfalls ein Manilla-Copal.

55) Copal ohne weitere Bezeichnung aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Ein ebenfalls flaches Stück und mit einer dicken Kruste versehen, diese ist hier weiss gefärbt, ebenfalls eben und befinden sich unter derselben keine Warzen. Manilla-Copal.

56) Copal ordinaire aus der Martiny'schen Sammlung. Einzelne Stücke dieser Probe sind flach, von dunkelgelber Farbe, durchsichtig, spröde und mit einer dicken gelbbraunen Kruste bedient, andere wiederum bestehen aus lauter dicken Rindenstücken, die von Harz durchzogen und umgeben sind.

57) Eine als afrikanischer Copal bezeichnete Probe aus der Martiny'schen Sammlung. Siehe Encyclopädie. Band II. pag. 650. *) An der vorliegenden Probe hatten Rindenstücke.

*) Ueberall, wo ich „Encyclopädie“ citire, meine ich Martiny's Encyclopädie der pharm. Waarenkunde.

58) Eine ebenfalls als afrikanischer Copal bezeichnete Probe aus derselben Sammlung; wie No. 57, aber ohne Rindenstücke.

59) Eine als Copal von Benguela in der Martiny'schen Sammlung bezeichnete Probe, welche der No. 57 sehr ähnlich, nur keine Rindenstücke beigemischt enthält und auch mit einer etwas dickeren weissen Kruste versehen ist.

60) Copal ohne weitere Bezeichnung aus der Martiny'schen Sammlung. Der Probe 57 ähnlich, einzelne Stücke sind kugelförmig und mit einer dicken grauen Harzschicht überzogen.

61) Eine als Copal von Zanzibar bezeichnete Probe. Eiförmig, rundliche Stücke, im Innern glasklar und blasgelblich gefärbt. Oberfläche wellig runzlig. Beigemengt sind Rindenstücke.

62) Ein dem Jutar-Copal No. 80 beigemischtetes Stück von gelblicher Farbe und geschält.

63) Guibourts weicher Copal von Nubien (Copal tendre de Nubie) aus der Martiny'schen Sammlung. Längliches, thränenförmiges Stück, was mit einer grauen undurchsichtigen Harzschicht vollkommen überzogen ist. Im Innern ist das Harz durchscheinend.

64) Eine als ungeschälter westindischer Copal bezeichnete Probe aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Kugelförmiges grosses Stück, das der vorigen Probe No. 63 gleicht.

65) Copal ohne weitere Bezeichnung aus derselben Sammlung; wie die vorige Probe.

66) Kieselcopal aus der Martiny'schen Sammlung. Rundliche oder ovale, bohnen — wallnussgrosse, flache oder kugelförmige, im Innern klare und farblose bis gelbliche, aussen matte und rauhe Stücke.

67) Copal von Bombay, mit der Bezeichnung „sandaraktiger,“ eine vor ungefähr 25 — 30 Jahren von Gehe für die Sammlung des pharmaceutischen Institutes bezogene Probe. Stücke, die aus zusammengeflossenen Tropfen gebildet,

sind von sehr schwacher hellgelber Farbe, durchscheinend und leicht zerreiblich.

68) Copal ohne weitere Bezeichnung aus der Martiny'schen Sammlung. Halbkugelförmiges Stück von röthlich gelber Farbe. Oberfläche runzlig und glänzend.

69) Cuapinall, ein unter dieser Bezeichnung von Schaffner als das Harz der *Hymenaea Courbaril* aus Madagascar an Martiny gesandtes Harz. Weingelbe, vollkommen klare Stücke von verschiedener Form. Oberfläche wellig und glänzend. Ziemlich spröde.

70) Copal aus der Martiny'schen Sammlung; wie die vorige Probe No. 69.

71) Eine von Pereira mit der Bezeichnung *Austral res. Dammar* an Martiny gesandte Probe.

72) Copal von Südaustralien aus der Martiny'schen Sammlung; wie die vorige Probe.

73) Copal von Südaustralien aus der Martiny'schen Sammlung; ebenfalls der No. 71 gleich, nur kleinere Stücke.

74) Kowrie-Copal, eine von Gehe für die Sammlung des pharmaceutischen Institutes bezogene Probe, die den vorhergehenden gleicht und beigemengt Stücke enthielt, welche unter No. 32 aufgeführt wurden.

75) Ein von Pereira als „*Manilla resin*“ an Martiny übersandtes Harz. Siehe Encyclopädie. Band II. pag. 651.

76) Eine als roher brasilianischer Copal bezeichnete Probe, welche von Martiny mit der Bemerkung versehen ist, dass die trüben weissen Stücke ostindisches Dammarharz seien. Die beigemengten klaren und harten Stücke sind unter No. 36 schon aufgeführt worden.

77) Schwarzer Copal von Bombay, eine ebenfalls vor circa 25 bis 30 Jahren von Gehe für die Sammlung des pharmaceutischen Institutes bezogene Probe. Verschieden geformte Stücke von schwarzbrauner Farbe, welche zwischen den Fingern sich leicht zerdrücken lassen. Einzelne derselben sind durchsetzt von kreisförmigen, stecknadelkopfgrossen, blassgelb gefärbten, beim Berühren leicht in Pulver zerfallenden Stellen.

78) Copal von *Hymenaea Stilbocarpa* Hayne, Jatai in St. Paul aus der Martiny'schen Sammlung. Kugelförmige, im Innern glasklare, blassgelbliche Stücke. Oberfläche mit einer sehr dünnen weisslichen Kruste versehen. Lässt sich sehr leicht verreiben.

79) Guibourts Copal tendre oder faux Copal. Jatai in St. Paul aus der Martiny'schen Sammlung. Wie die vorige Probe, nur grössere unregelmässig geformte Stücke.

80) Copal brasil. seu Gummi-Jutoba, mit der Bemerkung „aus der Rinde geflossene Sorte“ aus der Martiny'schen Sammlung. Aehnlich den vorhergehenden Proben No. 78 und 79, etwas heller an Farbe.

81) Copal ohne weitere Bezeichnung aus der Martiny'schen Sammlung. Wie die Probe No. 78, etwas kleinere und unregelmässig geformte Stücke.

82) Geschälter brasilianischer Copal aus der Martiny'schen Sammlung. Grosse, vollkommen klare weissgelb gefärbte Stücke, welche auf der Oberfläche keine Kruste besitzen.

83) Copal brasil. elect., Guibourts wirklicher Copal tendre oder faux Copal; wie No. 82.

84) Ein dem weichen Copal von Nubien No. 63 beigemengtes Stück; wie No. 82, etwas kleiner.

85) Eine mit der Bezeichnung Resina Look von Murrey herrührende Probe aus der Martiny'schen Sammlung. Unregelmässige, ziemlich spröde Stücke von bernsteingelber Farbe.

86) Ein als Resina Jutruicisica bezeichnetes Harz aus der Lucae'schen Sammlung. Ist dem Manilla-Copal No. 50 gleich.

Alkohol löste die Proben 45—53 und 67 bis auf einen geringen Rückstand, von welchem beim Erwärmen bis zum Sieden sich noch etwas löste. Die anderen Proben lösten sich nur zum Theil und es quoll bei ihnen der Rückstand auf und ballte sich zusammen, mit Ausnahme von No. 75, 76 und 77, wo er pulverig blieb.

Bleiacetat gab, dem alkoholischen Auszuge zugefügt, bei No. 1—74 und 78—86 einen starken Niederschlag, der sich beim Kochen bei den Proben No. 45—50, 67, 71—74, 78—84 zum Theil löst, während ein anderer schmilzt und sich ans Glas setzt. Bei den Uebrigen war keine Schmelzung des Niederschlags zu bemerken. Die Proben No. 75—77 wurden nicht gefällt.

Eisenchlorid, dem alkoholischen Auszuge zugesetzt, bewirkte bei No. 1—74 und 78—86 entweder sogleich oder erst nach einigen Secunden einen Niederschlag, der beim Erwärmen zunahm und von Aether nicht gelöst wurde. No. 75 bis 77 blieben klar und wurden nur dunkler gefärbt.

Ammoniakflüssigkeit gab mit der alkoholischen Lösung von No. 1—50, 53—68 und 71—74, 78—86 eine klare, bei No. 51, 52, 69, 70 und 75—77 eine trübe Mischung.

Aether löste die Proben No. 78—84 bis auf einen geringen Rest (die Lösung war trübe). Die anderen Proben wurden nur zum Theil gelöst und verhielten sich wie gegen Alkohol.

Beim Versetzen der ätherischen Lösung mit einem doppelten Volumen Alkohol wurden No. 75—84 trübe, die Uebrigen blieben klar.

Aether-Alkohol (gleiche Volumina) löste die Copal-sorten No. 44—74, 85 und 86 vollkommen und leicht, die Uebrigen quollen wohl auf, wurden durchscheinend, lösten sich aber weder beim längeren Digeriren noch beim Kochen.

Chloroform gab mit den Proben No. 75—84 eine klare Lösung, die Uebrigen quollen auf, lösten sich aber weder in grösseren Mengen Chloroform noch beim Kochen. Wurden diese ebenerwähnten Chloroformlösungen oder Auszüge mit Bromlösung versetzt, so wurde bei No. 71—74 Harz in Klumpen ausgeschieden.*) Die Uebrigen gaben

*) Das zu den Löslichkeitsversuchen, so wie zur Darstellung der Bromlösung angewandte Chloroform darf keinen Alkohol enthalten, weil bei Anwesenheit des letzteren keine Ausscheidung stattfindet; auch fallen die Löslichkeitsversuche anders aus.

eine geringe Trübung und färbten sich allmählig bräunlich oder grünlich braun.

Salzsäure-Alkohol färbte sich mit Copal allmählig rosa in braun übergehend.

Engl. Schwefelsäure löste den Copal mit gelbbrauner Farbe und gab die Lösung mit Alkohol eine trübe (von ausgeschiedenem Harz) braune, in Violett sich ändernde Mischung. Wasser fällte aus der Schwefelsäurelösung Harz in weisslichen oder hellbräunlichen Flocken.

Natroncarbonatlösung wirkte bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein,*) beim Kochen färbte sich die Lösung gelblich und ballte sich das Harz zu Klumpen zusammen mit Ausnahme von No. 75 — 77. Beim Uebersättigen mit Essigsäure blieben die bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Auszüge klar, während die beim Kochen erhaltenen eine geringe Trübung bemerken liessen. No. 75 — 77 verhielten sich auch hier negativ. Die Prüfungen auf Stickstoff, Schwefel, Umbelliferon und Zimmtsäure gaben negative Resultate.

Chlorkalklösung färbte den Copal nicht.

Die Petroleumätherauszüge aller Proben waren farblos, oder nur schwach gelblich gefärbt. Die violette Farbe der Jodlösung änderte sich entweder nicht, oder ging in Rothviolett über; bei No. 76 wurde sie braun unter Abscheidung von Flocken.

Chloralreagens färbte der Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges bei No. 1 — 74, 78 — 86 sehr schwach missfarbig violett, bei No. 76 sehr schwach grünlich und endlich war bei No. 75 und 77 keine Färbung wahrzunehmen.

Schwefelsäure und Fröhdes Reagens färbten gelbbraun. Die quantitativen Versuche mit Petroleumäther habe

*) Versetzte man die gesättigte Natroncarbonatlösung mit dem gleichen Volumen Wasser und brachte sie dann mit dem Copalpulver zusammen, so wurden grössere Mengen, ja nach längerem Einwirken der grösste Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur gelöst.

ich in der Weise ausgeführt, dass ich das auf das feinste verriebene und mit Glaspulver gemengte Harz so lange mit dem Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur behandelte, als noch etwas aufgenommen wurde. Von den erhaltenen Auszügen wurde der Petroleumäther durch Destillation entfernt und der Rückstand bei 120° C. so lange getrocknet, als noch Verluste wahrzunehmen waren. Ausser diesen Löslichkeitsversuchen mit Petroleumäther habe ich bei einigen Proben auch noch solche mit 95 % tigem Alkohol und Chloroform ausgeführt und sind dieselben ebenso wie die mit Petroleumäther gemacht worden.

Bemerken möchte ich hier, dass sich ein Petroleumäther, der bei 40° C., sowie ein solcher, der sich erst bei 80° C. verflüchtigt, vollkommen gleich verhalten.

In folgender Tabelle sind die mit den obengenannten Lösungsmitteln erhaltenen Resultate zusammengestellt.

No.	Bezeichnung der Sorte.	Petroleum-äther.	Alkohol 95 %.	Chloroform.
1.	Copal ostindie.	5,52	25,05	—
4.	Copal ostindie.	5,77	25,07	—
7.	Copal ostindie.	5,63	25,23	40,56
10.	Copal ostindie. in kleinen Stücken . . .	6,15	30,36	—
12.	Copal ostindie. in mittelgrossen Stücken .	6,50	—	42,59
17.	Copal african. mundat.	6,70	—	—
21.	Copal von Angola	15,53	60,08	—
22.	Copal von Angola	17,33	59,88	64,64
23.	Copal von Angola	16,73	60,18	64,90
26.	Copal von Angola	13,64	—	—
27.	Copal, ägyptisch. ungeschälter	18,85	35,21	45,67
28.	Copal african. natur.	18,21	—	—
31.	Copal aus der Sammlung	19,90	44,17	49,34
32.	Copal dem Kowrie beigemenget	—	36,90	—
33.	Copal, ägyptisch. in rundl. Stücken . .	17,28	—	—
34.	Copal african. mundat.	18,59	—	—
35.	Copal, weicher afrikanischer	21,14	—	—
37.	Copal aus einer Handlung Dorpats . . .	8,30	57,98	67,11
42.	Copal, als westindischer bezeichnet . .	24,37	—	—
45.	Copal von Manilla	35,10	98,90	—
46.	Copal von Manilla	44,31	98,09	—
51.	Copal von Borneo	18,55	97,76	—
55.	Copal aus d. Sammlung d. Institutes . .	—	64,64	—
56.	Copal ordinair	3,91	70,13	49,80

No.	Bezeichnung der Sorte.	Petro- leum- äther.	Alko- hol 95 %.	Chlo- roform.
57.	Copal, afrikanischer	21,70	44,85	52,05
58.	Copal, afrikanischer	20,80	46,36	—
59.	Copal von Benguela	21,67	44,33	53,68
61.	Copal von Zanzibar	46,55	—	—
64.	Copal, ungeschält westindischer	39,62	68,50	—
65.	Copal	40,85	68,14	71,24
66.	Kieselcopal	13,22	63,33	67,36
67.	Copal von Bombay, sandarakartig	32,43	95,45	85,27
69.	Cuapinall	—	55,81	—
71.	Austral. res. Dammar	12,30	50,31	99,78
73.	Copal von Südastralien	13,11	48,53	98,90
74.	Kowrie Copal	14,15	54,65	—
76.	Roh. brasil. Copal	69,90	—	100,00
77.	Copal v. Bombay, schwarzer	33,23	48,26	100,00
78.	Copal v. Hymenaea stilbocarpa	46,99	60,66	100,00
80.	Brasilianischer Copal	46,59	59,98	100,00
82.	Geschälter brasilianischer Copal	45,96	—	100,00
81.	Copal aus d. Mart. Sammlung	46,78	60,66	100,00
85.	Resina Look	15,77	—	—

Die vorstehend abgehandelten 86 Proben des Copalharzes lassen sich nach dem Verhalten zu Eisenchlorid in 2 Gruppen eintheilen und zwar in solche, welche in ihrem alkoholischen Auszuge durch Eisenchlorid gefällt werden und in solche, bei welchen dies nicht stattfindet. Die Nichtgefällten (No. 75—77) werden aber aus ihrer ätherischen Lösung durch Alkohol zum Theil niedergeschlagen, sie geben in der alkoholischen Lösung mit Ammoniak eine Trübung, quellen nicht auf beim Uebergiessen mit Alkohol. Alles dies sind Erscheinungen, welche, wie wir gleich sehen werden, beim Dammar vorkommen, und stehe ich nicht an, diese Proben für Dammarharze zu erklären.

Die Fällung des echten Copalharzes in dem alkoholischen Auszuge durch Eisenchlorid, welche beim Erwärmen noch zunimmt, kann als ein sehr gutes Characteristicum für dasselbe gelten, denn alle anderen von mir behandelten Harze etc. geben entweder keine Fällung, oder sie werden wie Canada-balsam so gefällt, dass der Niederschlag beim Kochen wieder verschwindet. Nur der Sonoralack zeigt zu Eisenchlorid ein dem Copal ganz gleiches Verhalten, unterscheidet sich aber

durch die roth gefärbte klare Mischung des alkoholischen Auszuges mit Ammoniak,*) wie die carminrothe Färbung des Natroncarbonatauszuges; auch wird der ätherische Auszug durch Alkohol gefällt, wodurch derselbe sich dem brasilianischen Copal nähert, aber wiederum durch die Unlöslichkeit in Chloroform unterscheidet. Was die Unterscheidung der einzelnen Copalsorten durch Reagentien anbetrifft, so sind leider alle Versuche, die ich angestellt habe, um zu guten Resultaten zu kommen, von keinem grossen Erfolge begleitet gewesen. Nur der Kowrie-Copal und der Borneo-Copal lassen sich, ersterer durch die Fällbarkeit aus der Lösung in Chloroform durch Bromlösung, letzterer durch die trübe Mischung, welche die alkoholische Lösung mit Ammoniak giebt, erkennen. Dagegen kann man einige Copalsorten auf Grundlage der vollkommenen und unvollkommenen Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln unterscheiden und will ich dazu hier ein kleines Schema für die von mir abgehandelten Copalsorten aufstellen.

I. Chloroform löst vollkommen. Der ätherische Auszug wird durch Alkohol getrübt.

Brasilian. Copal (No. 78 — 84.)

II. Chloroform löst unvollkommen. Der ätherische Auszug giebt mit Alkohol eine klare Mischung.

A. Bromlösung scheidet aus dem Chloroformauszuge Harz in Klumpen aus.

Kowrie-Copal (No. 71 — 74.)

B. Bromlösung scheidet keine Klumpen von Harz aus, sondern bewirkt nur Trübung.

1) Aether-Alkohol löst vollkommen.

a) Ammoniakflüssigkeit giebt mit dem alkoholischen Auszuge eine trübe Mischung.

Borneo-Copal etc. (No. 51, 52, 69 u. 70.)

b) Ammoniakflüssigkeit giebt eine klare Mischung westafrikanischer und Manilla-Copal

(No. 44 — 50, 53 — 68, 85 u. 86.)

*) Conf. meinen Aufsatz in der Pharm. Ztschr. f. Russland. Sg. 16. p. 12.

2) Aether-Alkohol löst unvollkommen.

Copal ostindic. (No. 1 — 20.)

Copal v. Angola etc. (No. 21 — 43.)

Wie das Verhalten des Petroleumäthers zeigt, so lässt sich dasselbe zur Beurtheilung der Güte einer Copalsorte benutzen. Die Zahlen beweisen, dass derselbe bei einer guten mit Warzen versehenen ostafrikanischen Copalsorte höchstens 6,5% aufnimmt, bei einem weichen brasilianischen und Manilla-Copal mindestens 35%. Die Ausbeute an in Petroleumäther löslichen Substanzen nimmt jedenfalls ab mit dem Alter der Copalsorte, einmal weil bei fortschreitender Erhärtung — namentlich der subfossilen Sorten — ätherisches Oel verloren ging, dann aber auch, weil die in obigem Lösungsmittel löslichen Harze durch den Erhärtungsprocess zersetzt werden.

Alkohol nimmt aus der besten Copalsorte mindestens 25% auf.

Auch die Löslichkeit in Chloroform steigt mit der Weichheit der Copalsorte. Vom besten ostindischen Copal werden 42%, vom afrikanischen 52%, vom Angola-Copal 64% entzogen und endlich lösen sich darin der Kowrie-Copal fast vollkommen und der brasilianische Copal vollkommen.

Das so ähnliche Verhalten der Copalsorten zu Reagentien könnte vielleicht dahin gedeutet werden, dass dieselben von einander sehr nahestehenden Pflanzen stammen. Wahrscheinlich, dass es überhaupt nur wenige Pflanzen giebt, die den im Handel erscheinenden Copal liefern und dass die verschiedene Löslichkeit bei Proben aus derselben Gegend vom Klima und namentlich vom Alter bedingt wird.

Dass indessen unter einzelnen Sorten Verschiedenheiten vorkommen, welche nur durch die Annahme verschiedener Mutterpflanzen erklärbar sind, scheint zweifellos zu sein. Als solche verschiedene Typen möchte ich aufstellen 1) die ostafrikanischen (ostindischen) Sorten, 2) die westafrikanischen, unter denen namentlich die Angola- und Benguelasorte scharf charakterisirt sind, 3) die brasilianischen, 4) die südaustralischen, welche ihrem Gesamtverhalten nach zu den Copalen

und nicht zu den Dammararten zu zählen sind, endlich 5) die Borneo — und 6) die Manillasorte.

Was eine Unterscheidung und Nachweis einer Beimengung des Copalharzes zum Bernstein anbetrifft, so lässt sich auch hier, abgesehen von der geringen Löslichkeit des letzteren, Eisenchlorid anwenden.

Versuche die ich mit 2 Proben Bernstein, welche aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes stammten, anstellte, lieferten folgende Resultate.

Alkohol gab einen farblosen Auszug, der, mit Wasser versetzt, nur schwach trübe wurde.

Bleiacetat, dem alkoholischen Auszuge zugefügt, bewirkte eine Trübung, welche beim Erwärmen nicht verschwand.

Eisenchlorid gab keine Reaction.

Ammoniakflüssigkeit gab eine klare Mischung. Der Aetherauszug war gelblich gefärbt und gab mit Alkohol eine klare Mischung.

Chloroformauszug war ebenfalls gelblich gefärbt und es gab Bromlösung keine Reaction.

Schwefelsäure löste zum Theil mit gelbbrauner Farbe. Diese Lösung mit Alkohol versetzt, gab eine trübe gelbbraun gefärbte Mischung. Wasser der Schwefelsäurelösung zugefügt, fällte Harz in braunen Flocken.

Natroncarbonatlösung gab bei gewöhnlicher Temperatur einen farblosen Auszug, der beim Versetzen mit Essigsäure schwach trübe wurde. Beim Kochen wurde ein gelblich gefärbter Auszug erhalten, welcher beim Uebersättigen mit Essigsäure eine starke Trübung wahrnehmen liess.

Der in Petroleumäther lösliche Antheil des Bernsteins macht gegen 2 % vom Gewichte der Drogue aus.

A n h a n g.

Copal aus Peru von Prof. Pöppig mitgebracht, aus der Martiny'schen Sammlung. Siehe Encyklopädie von Martiny. Band II. pag. 652. Kleine Splitter des Harzes mit einem

Tropfen Alkohol unter das Mikroskop gebracht, lassen nichts krystallinisches wahrnehmen.

Alkohol, Aether, Aether-Alkohol und Chloroform lösten bis auf einen geringen weissen Rückstand, der sich unter dem Mikroskop zum grössten Theil aus ovalen, in der Mitte mit einem dunklen Streifen versehenen Körperchen bestehend erwies. Jodlösung färbte diese Körperchen gelblich.

Bleiacetat der alkalischen Lösung zugesetzt, bewirkte einen braunen Niederschlag, der beim Kochen nicht verschwand.

Eisenchlorid färbte dunkelgrün.

Ammoniakflüssigkeit gab eine klare gelbbraune, allmählig in Schwarzgrün übergehende Mischung.

Salzsäure-Alkohol und conc. engl. Schwefelsäure lösten das Harz mit gelbbrauner Farbe. Alkohol gab mit der Lösung in Schwefelsäure eine klare gelbbraune Mischung und Wasser fällte aus der Schwefelsäurelösung Harz in hellbraunen Flocken.

Natroncarbonatlösung färbte sich bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Harze nicht, beim Kochen gelblich. Beim Uebersättigen dieser Auszüge mit Essigsäure wurden in beiden Fällen Flocken ausgeschieden. Die Prüfungen auf Schwefel, Stickstoff, Zimmtsäure und Umbelliferon gaben negative Resultate.

Chlorkalklösung verhielt sich ebenfalls negativ.

Petroleumäther gab einen farblosen Auszug, der die Farbe der Jodlösung nicht veränderte und der beim Verdunsten nur geringe Menge eines farblosen Rückstandes hinterliess.

Chloralreagens verhielt sich zu diesem Rückstand negativ, Schwefelsäure und Fröhdes Reagens färbten ihn citronengelb.

Dieses Harz hat demnach einen völlig abweichenden chemischen Charakter, so dass es durchaus vom Copal getrennt werden muss.

(Fortsetzung folgt im nächsten Hefte.)

Ueber Cacao- und Chocolate-Untersuchungen.

Von E. Heintz, Apotheker in Duisburg.

Durch die in jüngster Zeit mehrfach gefundenen Verfälschungen von Cacao und Chocolate werden sicher vielfache Untersuchungen herbeigeführt; im Nachstehenden will ich daher einige practische Winke geben, die für solche Arbeiten vielleicht angenehm sein dürften.

Die Untersuchung hat sich zu erstrecken auf: Mikroskopische Besichtigung, Bestimmung und Untersuchung der Asche, des Fettes, des Zuckers und der Stärke.

Das mikroskopische Bild der reinen Cacao-Bohne ohne Schaale und Keim, also der Lappen, ist weder durch Beschreibung noch durch schwarze Abbildungen wiederzugeben, es ist daher nothwendig, dass man aus sicherer Quelle reine Bohnen bezieht, selbst röstet und aus ihnen Präparate zur Vergleichung darstellt.

Die reinen Bohnenlappen haben keine Spiralgefässe, dagegen zeigen sie Stärkezellen und hellgelb gefärbte Zellen in reichlicher Menge. Je mehr dieser Zellen vorhanden, desto besser ist die Cacao.

Die Schaaalen der Bohnen enthalten viele Spiralgefässe, eine Anzahl fast dunkelroth gefärbter Zellen, aber keine Stärke. Beim Rösten werden die Spiralgefässe so brüchig und trocken, dass sie beim weiteren Verarbeiten grösstentheils zertrümmert werden, indess wird man bei fleissigem Suchen ihre Anwesenheit immer entdecken können. Ein Zusatz von Schaaalen zur Cacao-Masse oder Chocolate ist als Fälschung anzusehen.

Das Gewicht der Schaaalen im Verhältniss zu den Lappen beträgt 8 bis 13 Proc., den höchsten Gehalt an Schaale zeigt die Caracas-Cacao, da dieselbe mit Ocker gefärbt ist.

Wird eine Bohne mit der Schaale verarbeitet, so ist eine Fälschung von durchschnittlich 10 % vorhanden.

Die Bestimmung der Asche sowie das Aussehen und Verhalten derselben ist ein wichtiges Kriterium. Die Asche von reiner Cacao oder Chocolate ist weiss bis hellgrau ge-

färbt, die Asche der Schaaalen ist gelb bis braun, die erstere löst sich leicht und vollständig in verdünnter Salzsäure auf und giebt mit Ammoniak einen rein weissen Niederschlag, die letztere hinterlässt beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure einen Rückstand von kieselsauren Verbindungen, die Lösung giebt mit Ammoniak einen gelblich gefärbten Niederschlag.

Nachfolgende Bestimmungen wurden mit lufttrockener d. h. bei 25° C. getrockneter Substanz gemacht und wurde immer circa ein Gramm im Platintiegel verbrannt.

Es gaben:

Caracas I.	Caracas II.	Caracas Portocaballo
2,6 %.	4,0 %.	3,0 %.
Guajaquil I.	Guajaquil II.	Soconusco
0,8 %.	3,0 %.	2,7 %.
Surinam	Trinidad I.	Trinidad II.
1,8 %.	2,5 %.	2,8 % Asche.

Die Schaaalen geben 8,5 bis 18,5 % Asche, letztere Menge wurde bei der besten Caracas gefunden.

Durch Zusatz fremden Fettes und Stärke wird der Aschengehalt beträchtlich vermindert, es ist also hierauf Rücksicht zu nehmen, ebenso darf auf der anderen Seite eine gute Cacao in Form von Cacao - Masse nicht mehr wie 3 bis 4 % Asche liefern.

Sogenannte entölte Cacao enthält 27 bis 37 % Fett, sie darf 4 bis 5,5 % Asche geben, Chocolate darf 1,5 bis 1,7 % nicht überschreiten.

Gute bis auf 35 % Fett entölte Cacao gab für sich 4,5 % Asche, auf Zusatz von 5 % Schaaalen (die für sich 8,5 % geben) 5,3 %, auf Zusatz von 10,0 % — 5,6 %, mit 20,0 % Schaaalen 5,9 % Asche.

Die Bestimmung des Fettes geschieht durch Ausschütteln mit billigen Lösungsmitteln; ich wende das 8 bis 10fache Gewicht Benzin an und digerire längere Zeit bei 30° C. Das in Lösung gegangene Fett wird abfiltrirt in einer gewogenen Schaaale bis zur völligen Verjagung des Benzin erhitzt und nach dem Erkalten gewogen.

Um das Cacao-Fett auf fremde Fette zu untersuchen, hat man den Schmelzpunkt des ersteren genau feststellen wollen, ist aber hierbei auf Schwierigkeiten gestossen, denn der Schmelzpunkt differirt nach den Angaben der Bücher, sowie meine reigenen Erfahrung, um circa 8° C. Durch Versuche habe ich nun gefunden, dass eine Fälschung mit 5, 10, 20 und 50 % Hammeltalg den Schmelzpunkt um 1, $1\frac{1}{2}$, 2, 7 bis 8° C. erhöht, es ist demnach die Werthlosigkeit dieser Untersuchungsweise erwiesen. Weit bessere Resultate giebt die Aetherprobe; ein Theil Fett wird in kleine Stücke geschnitten, in ein Reagensgläschen gebracht und mit 3 Th. Aether geschüttelt. Reines Cacao-Fett löst sich schon bei 11 bis 12° C. sehr bald auf, man vermeide hierbei ein Erwärmen des Gläschens durch die Hand; denn bei $18-20^{\circ}$ C. löst sich selbst ein Fett, welches mit 20 % Talg versetzt ist, leicht auf.

Mit 5 bis 10 % Talg versetzte Fette lösen sich anfänglich auch auf, scheiden aber nach kurzer Zeit den Talg in Form von Sternchen aus. Durch geschickte Anwendung des Aethers ist es leicht, den Talg quantitativ zu bestimmen, für die Praxis ist das erhaltene Resultat vollkommen ausreichend. In den Büchern aufgeführte Zusätze wie Wallnüsse, Haselnüsse, Buchennüsse etc. enthalten flüssiges Fett, ich bezweifle eine Fälschung mit diesen, wenigstens in unserer Gegend.

Die Bestimmung des Zuckers in der Chocolate geschieht durch Auswaschen der von Fett befreiten und getrockneten Masse mit destillirtem Wasser. Ein sechsmaliges Ausziehen mit Wasser genügt, der Rückstand wird getrocknet und gewogen, der Verlust ist Zucker, doch sind 4 bis 5 % abzurechnen, da so viel durch Wasser aus Cacao ausgezogen wird.

Der Gehalt an Stärke ist bis jetzt nicht festgestellt, die Angaben schwanken zwischen 0,5 % und 18 %. Meiner Meinung nach kann reine Cacao nicht über 1 % Stärke enthalten, die mikroskopische Untersuchung, sowie das geringe Aufquellen beim Sieden mit Wasser rechtfertigen diesen Schluss.

Eine Bestimmung der Stärke durch Behandeln mit 1 % Schwefelsäure halte ich nicht für anwendbar; denn ich bin der Ansicht, dass hierdurch nicht nur die wirkliche Stärke, sondern auch andere Bestandtheile der Cacao in Zucker übergeführt werden.

Eine Verfälschung mit fremder Stärke ist sehr leicht durch das Mikroskop zu entdecken, die eigenthümliche Form der Cacao-Stärke macht diese Prüfung empfehlbar.

Wie aus obigen Angaben hervorgeht, ist die Untersuchung von Cacao und Chocolate, soweit sie den practischen Zweck verfolgt, eine Fälschung und annähernd die Menge derselben festzustellen, höchst einfach.

Man zerreibe die Chocolate recht fein und trockne bei 25° C. auf flachen Porzellantellern, mische gut durch und bestimme aus ca. 1 g. den Aschengehalt. Dann werden 20,0 g. mit dem 8 bis 10fachen Gewicht Benzin sechs Stunden unter häufigem Umschütteln bei 30° C. digerirt, und das Fett, wie oben angegeben, bestimmt. Der Rückstand wird mit Wasser von höchstens 15° C. etwa 6 mal ausgezogen, dann abfiltrirt. Der noch feuchte Rückstand (eine Spur) wird mikroskopisch untersucht, wodurch man fremde Stärke, Reste von Spiralgefässen und dunkelrothen Zellen leicht entdecken kann. Darauf wird der Rückstand mit starkem Weingeist ausgewaschen, die ablaufende Flüssigkeit darf niemals sehr dunkel sein, sonst sind färbende Substanzen zugesetzt. Das Auswaschen mit Spiritus geschieht, um beim Trocknen die Bildung von Kleister zu vermeiden. Die wieder getrocknete Masse wird gewogen, der Verlust nach Abzug von 4 % ist Zucker.

Es bleibt nun noch übrig, die vorhin erhaltenen Arten den angegebenen qualitativen Prüfungen zu unterwerfen.

Als Fälschung der Cacao und Chocolate ist jeder Zusatz anzusehen, ausser bei letzterer Zucker und Gewürz.

Zusatz von Schaale ist als Fälschung aufzufassen. Wer Zusätze macht, muss solche auf der Signatur angeben, z. B. Mehl-Chocolate etc., widrigenfalls der Zusatz als Betrug aufzufassen ist.

Als Beispiel einer falschen Etiquette diene folgende Untersuchung.

Etiquette.

Analyse.

Mittelst besonderer, von uns zu diesem Gebrauche construirter Maschinen:

vollständig entölte	es fanden sich 29 % Fett
und nur aus den besten	
ausgelesenen Cacao-	es fanden sich Schaalen und
Bohnen, ohne jede weitere	6 % Weizenstärke.
Beimischung hergestellt.	

Zur Bereitung des Liquor ferri acetici.

Von Dr. G. Mankiewicz in Posen.

Der nach Zusatz von Salmiakgeist entstandene Niederschlag von Eisenoxydhydrat wird, nachdem er in einem grossen Topfe nochmals ausgewaschen ist, auf ein leinenes Colatorium gebracht und soll nach genügendem Auswaschen durch Pressen soweit vom Wasser befreit werden, dass nach der Pharmakopöe fünf Theile Eisenoxydhydrat bleiben.

Es ist dies eine der lästigsten und zeitraubendsten Arbeiten, welche aber durch folgende, im Winter leicht ausführbare Methode umgangen werden kann. Man lässt den Niederschlag auf dem Colatorium bei mindestens 5 Grad Kälte ungefähr 24 Stunden stehen, so dass er vollständig frieren kann, darauf bringt man ihn in Stubentemperatur, damit er allmählig aufthaut und das Wasser abläuft.

Auf diese Weise erhält man, ohne zu pressen, ein sich in verdünnter Essigsäure leicht lösendes Eisenoxydhydrat, das in der Regel ein viel höheres spec. Gewicht giebt, als die Pharmakopöe verlangt, bei meinen Präparaten immer 1,150 bei 15° C. betrug und verdünnt werden musste.

Diese Beobachtung giebt wieder den Beweis, wie wichtig bei der Darstellung die niedrige Temperatur ist, es bildet sich nach dieser Methode niemals das metamorphe unlösliche Eisenoxydhydrat.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle.

Von Privatdocent Dr. Ernst Schmidt.

I. Zur Kenntniss des Veratrins.

Obschon das Veratrin seit geraumer Zeit als die wichtigste Base des Sabadilla saamen und der weissen Niesswurz bekannt und wiederholentlich der Gegenstand von Untersuchungen gewesen ist, so kann die Kenntniss dieses in der Medicin und Pharmacie so wichtigen Körpers doch nur als eine mangelhafte bezeichnet werden. Schon ein Vergleich des analytischen Materials, welches über jene Base vorliegt, documentirt zur Genüge, in wie weit die Ansichten der verschiedenen Beobachter über die Natur und Zusammensetzung derselben auseinander gehen. Zwar hatte es den Anschein, als sei durch die Untersuchungen von Merk,^{*)} dem es gelang, sowohl das Veratrin, als auch dessen Golddoppelsalz in krystallisirter Gestalt darzustellen, die Zusammensetzung desselben endgültig festgestellt und durch die Formel $C^{64}H^{52}N^2O^{16}$ ($C = 6$) auszudrücken; indess sind durch die Untersuchungen von Weigelin^{**)} von Neuem Zweifel daran entstanden, indem derselbe dieser Base die Formel $C^{108}H^{172}N^2O^{30}$ resp. $C^{52}H^{86}N^2O^{15}$ beilegt, welche nur halb so viel Stickstoff enthält als die Merk'sche Formel. Während ferner nach den Angaben Merk's das Veratrin als eine einsäurige Base zu charakterisiren ist, tritt sie nach Weigelin in dem Golddoppelsalze zweisäurig auf.

Um einestheils diese Differenzen aufzuklären, andernteils zu ermitteln, in welcher Beziehung das käufliche Veratrin zu dem krystallisirten und dem in Wasser löslichen steht, welches nach den Angaben von Weigelin sich leicht aus ersterem bildet, habe ich in Gemeinschaft mit Rudolf Köppen eine neue Untersuchung dieser Base unternommen, deren Resultate ich im Nachstehenden im Auszuge mittheile.

^{*)} Annalen d. Chem. 95. 200.

^{**)} Jahresber. der Fortschr. d. Pharm. 1871, 28., Dragendorff, Beitr. z. ger. Chem. 1872, 94.

Darstellung des Veratrins.

Um uns zunächst in den Besitz eines Materials zu setzen, welches frei von den anderen in dem Sabadillsaamen enthaltenen Basen, den Sabatrin und Sabadillin, sowie von anderweitigen Verunreinigungen war, hielten wir es für angezeigt, dasselbe selbst darzustellen, umsomehr, als es von Interesse schien, das so resultirende Product direct mit den im Handel befindlichen Sorten zu vergleichen.

Die Darstellungsmethoden, deren man sich im Laufe der Jahre bedient hat, um die Alkaloide aus dem Sabadillsaamen zu gewinnen, sind ziemlich mannigfaltiger Natur.

So benutzen die Entdecker des Veratrins, Pelletier und Caventou, zur Extraction dieser Base den Alkohol, ebenso Meissner, welcher fast gleichzeitig mit jenen um die Erforschung der Alkaloide so verdienten Chemikern, dieselbe isolirte, wogegen Vasmer, Couerbe, Delondre und später Weigelin Säure-haltiges Wasser zur Anwendung brachten.

Wir haben zu diesem Behufe, ähnlich dem von Weigelin zur Anwendung gebrachten Verfahren, die zahlreichen Darstellungsmethoden, welche im Laufe der Zeit von verschiedenen Beobachtern angegeben sind, combinirt. Wir verfahren folgendermaassen:

Je fünf Kilo von Hülsen befreiter und zu einem groben Pulver zerstoßener Sabadillsaamen wurden zunächst in einem grossen kupfernen Kessel wiederholentlich mit Wasser, dem eine entsprechende Menge Schwefelsäure zugesetzt war, ausgekocht, die einzelnen Decocte jedesmal heiss colirt, bis zu einem dem angewandten Volumen gleichen Gewichte eingedampft, dann absetzen gelassen und filtrirt. Was die Mengen der dem Wasser zugesetzten Schwefelsäure betrifft, so wandten wir bei der ersten Auskochung auf jenes Quantum Saamen, entsprechend einer Angabe von Vasmer, 300 g. Säure, bei den weiteren entsprechend weniger an und machten gleich diesem Chemiker die Beobachtung, dass durch jene verhältnissmässig grosse Säuremenge die schleimige Beschaffenheit der Abkochung in einer ganz bedeutenden Weise vermindert wird.

Obschon die so gewonnenen schwefelsauren Auszüge eine ziemlich dunkelbraune Farbe besaßen, so wurden sie doch zur Abscheidung des Rohveratrins direct verwendet, indem sie, um eine vollständige Abscheidung desselben zu bewirken, in der Siedehitze mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt wurden. Aus der auf Zusatz von Ammoniak nahezu schwarz gefärbten Flüssigkeit schied sich das Veratrin leicht als eine braune harzartige Masse aus, welche jedoch ohne Schwierigkeiten sich abfiltriren und mit heissem Wasser auswaschen liess. Letzteres wurde so lange fortgesetzt, bis das ablaufende Waschwasser vollkommen farblos war.

Weder die ersten Filtrate, noch die Waschwässer trübten sich beim erneuten Erhitzen, ebenso wenig wie bei längerer Aufbewahrung noch eine Abscheidung von Veratrin sich bemerkbar machte; ein Zeichen, dass die Fällung eine vollständige gewesen und nichts davon mehr in Lösung geblieben war.

Behufs weiterer Reinigung haben wir zunächst das so resultirende Rohveratrin nach dem Trocknen so lange mit Aether behandelt, als etwas davon in Lösung ging, um auf diese Weise die eigentliche Base von dem beigemengten Harz und anderweitigen Verunreinigungen zu trennen.

Von den ätherischen Veratrinlösungen wurde sodann der Aether theils durch Destillation, theils durch weiteres Erwärmen des Rückstandes im Wasserbade wieder vollständig entfernt, um die schliesslich zurückbleibende Base durch Digestion mit verdünnter Salzsäure als salzsaures Salz in wässrige Lösung überzuführen. Die etwas trübe Flüssigkeit konnte nach dem Erkalten und Absetzen leicht durch Filtration geklärt und aus der so resultirenden, nur noch bräunlich roth gefärbten Flüssigkeit das Veratrin von Neuem in der Siedehitze durch einen Ueberschuss von Ammoniak wieder vollständig gefällt werden. Es schied sich so das Veratrin als eine zusammengeballte gelblich weisse Masse aus, die behufs weiterer Reinigung, nach Entfernung der Mutterlauge, noch mehrere Male mit Wasser ausgekocht, dann auf einem Filter gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen und schliesslich

von Neuem in verdünnter Salzsäure gelöst wurde. Mit den aus dieser Lösung durch Ammoniak in der Siedehitze wieder abgeschiedenen Veratrin haben wir sodann die im Vorstehenden beschriebenen Operationen nochmals wiederholt und so dann schliesslich ein Präparat erhalten, welches nach dem Trocknen vollständig weiss aussah und in jeder Beziehung den besten käuflichen Veratrinen zur Seite gestellt werden konnte.

Je fünf Kilo Sabadillsaamen lieferten eine Ausbeute von 50 — 56 g. Veratrin.

Vergleicht man hiermit die älteren Angaben, die über den Veratringehalt der Sabadillsaamen vorliegen, so stimmt die von uns erhaltene Ausbeute mit der von Couerbe*) gemachten Mittheilung, dass ein Pfund Saamen reichlich eine Drachme Veratrin gäbe, dagegen differirt sie wesentlich gegen eine Notiz von Vasmer,**) welcher den Veratringehalt nur zu $\frac{1}{3}$ Proc. angiebt, was auf 5 Kilo Sabadillsaamen nur 15 g. betragen würde.

Auf die Eigenschaften, Zusammensetzung etc., dieses so bereiteten Veratrins werden wir später bei der Besprechung des käuflichen Veratrins zurückkommen.

Krystallisirtes Veratrin.

Zur Darstellung der krystallisirten, zur Analyse besonders geeigneten Base befolgten wir das von Merk***) angegebene Verfahren und zwar haben wir sowohl selbstbereitetes, als auch käufliches Veratrin, von dessen Reinheit wir uns jedoch zuvor durch Analyse und Reactionen überzeugt hatten, verwendet. Es wurde dasselbe zu diesem Behufe in der dreifachen Menge Alkohol gelöst, die Flüssigkeit erwärmt und so lange mit Wasser versetzt, bis eine dauernde Trübung von ausgeschiedener Base eintrat, letztere dann durch tropfenweisen Zusatz von Alkohol wieder entfernt und schliesslich

*) Annalen d. Chem. 9, 109.

**) Gmelin, Handbuch. 4. Aufl. 7, 2150.

***) Annalen d. Chem. 95, 200.

die so bereitete Lösung langsam im Becherglase verdunstet. Anfangs scheidet sich nahezu reines krystallisirtes Veratrin, vermisch mit einer sehr geringen Quantität harzartiger Base ab, letztere vermehrt sich jedoch in dem Maasse, als die Flüssigkeit durch Verdunsten alkoholärmer wird, um schliesslich als eine in der Wärme flüssige, durchscheinende Masse sich am Boden des Gefässes abzusondern. Das zunächst ausgeschiedene krystallisirte Veratrin kann leicht durch Waschen mit verdünntem Alkohol, Absaugen der Mutterlaugen und Pressen zwischen Filtrirpapier gereinigt werden; schwieriger ist es dagegen, aus jenen resinösen Massen die eingeschlossenen krystallinischen Antheile zu eliminiren.

Wir versuchten diese Trennung zunächst nach den Angaben von Weigelin durch einfache Maceration mit kaltem Wasser, wodurch allmählig jene harzartige Masse in Lösung gehen und das krystallisirte Veratrin zurückbleiben soll, ohne dass uns dieselbe jedoch auf diese Weise gelungen wäre. Allerdings gingen bei dieser Behandlung kleine Quantitäten in die wässrige Lösung hinein, jedoch nicht in der Menge, dass schliesslich das gesammte harzartige Veratrin dadurch sich hätte entfernen lassen. Leichter und vollständiger vollzieht sich dagegen die Scheidung mit Alkohol von gewöhnlicher Stärke. Uebergiesst man nemlich die bei dem Verdunsten der verdünnten alkoholischen Veratrinlösung ausgeschiedene, nach dem Erkalten harzartig erstarrte Masse mit einem gleichen Volum Alkohol und lässt sie längere Zeit unter zeitweiligem Umrühren damit in Berührung, so löst sich allmählig alle harzartige Base zu einer syrupösen Flüssigkeit auf, während das krystallisirte Veratrin grösstentheils ungelöst bleibt und durch Filtration, Absaugen, Nachwaschen mit wenig Alkohol und Pressen zwischen Fliesspapier getrennt werden kann.

Die so neben kleinen Quantitäten krystallinischen Veratrins erhaltenen alkoholischen Lösungen lieferten nach weiterer Verdünnung mit Alkohol und erneutem Eindampfen, nach vorhergegangenen Zusatz von Wasser, von neuem kleine Mengen der gewünschten Krystalle. Jedoch trotzdem diese

Operationen so lange wiederholt wurden, als nur irgend eine Abscheidung von Veratrkrystallen zu bemerken war, war die Gesamtausbeute verhältnissmässig nur eine sehr geringe.

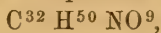
Das auf diese Weise erhaltene krystallinische Veratrin konnte durch Auflösen in Alkohol und freiwilliges Verdunsten der Lösung leicht in schön ausgebildeten Krystallen, die bald die Gestalt von concentrisch gruppirten Nadeln, bald mehr in compacter Form anschossen, erhalten werden. Gleich Merk machten auch wir die Beobachtung, dass die anfangs vollständig durchsichtigen Krystalle schon nach kurzer Zeit trübe und undurchsichtig wurden, ohne dass man diese Erscheinung auf einen Verlust von Krystallwasser zurückführen kann, da ein Gehalt daran durch die Analyse nicht constatirt werden konnte.

Bezüglich der weiteren Eigenschaften des krystallisirten Veratrins können wir nur die darüber vorliegenden Angaben von Merk und Weigelin bestätigen, denen wir nur hinzufügen wollen, dass der Schmelzpunkt bei 205° liegt. —

Die Analysen der bei 100° getrockneten Base ergaben auf Procente berechnet, folgende Zahlen:

	1.	2.	3.	4.	5.
C	64,85	64,39	64,27	64,59	64,77
H	8,56	8,81	8,58	8,68	8,77
N	—	—	—	—	—
	6.	7.	8.	9.	10.
C	64,58	64,95	—	—	—
H	8,31	8,61	—	—	—
N	—	—	2,82	2,61	2,56.

Vorstehende Zahlen entsprechen am besten der Formel:



welche verlangt:

C^{32}	384	64,86
H^{50}	50	8,45 *)
N	14	2,36
O^9	144	24,33
	<hr/> 592	<hr/> 100,00.

*) Durch ein Versehen in den Annalen d. Chemie. B. 185. p. 230 zu 8,61 berechnet.

Wie schon erwähnt, stellte Merk für das Veratrin die Formel $C^{64}H^{52}N^2O^{16}$ resp. $C^{32}H^{52}N^2O^8$ auf und zwar auf Grund nachstehender analytischer Daten:

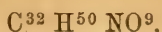
	Berechnet.		Gefunden (Merk).				
			1.	2.	3.	4.	5.
C ³²	384	64,86	64,73	64,51	64,99	65,00	—
H ⁵²	52	8,78	8,84	8,55	8,76	8,70	—
N ²	28	4,73	—	—	—	—	5,5
O ⁸	128	21,63	—	—	—	—	—
<hr/>							
	592	100,00.					

Obschon die Weigelin'sche Veratrinformel $C^{52}H^{86}N^2O^{15}$ in den Atomgewicht weit sowohl von der Formel Merk's, als auch von der unsrigen abweicht, so stimmen doch die von diesem Chemiker ermittelten Zahlen gut mit den beiderseitigen überein:

			Gefunden (Weigelin).				
	Berechnet.		1.	2.	3.	4.	5.
C ⁵²	624	63,81	64,42	—	—	—	—
H ⁸⁶	86	8,79	8,70	—	—	—	—
N ²	28	2,86	—	2,92	2,95	2,86	2,87
O ¹⁵	240	24,54	—	—	—	—	—
<hr/>							
	978	100,00.					

Ein Vergleich vorstehender von Merk, Weigelin und uns für das Veratrin ermittelten Daten zeigt, dass die unsrigen mit denen von Weigelin gut übereinstimmen, ebenso auch im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt mit denen von Merk. Wenn wir trotz dieser Uebereinstimmung zwischen unseren Analysen und denen von Weigelin nicht die von diesem Chemiker aufgestellte Formel $C^{52}H^{86}N^2O^{15}$ acceptiren, so geschieht dies zunächst, weil dieselbe im Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt sich nicht gerade gut den ermittelten Zahlen anpasst, anderentheils die Analysen der Gold-, Platin- und Quecksilberdoppelverbindung sich nicht damit in Einklang bringen lassen. Dagegen stimmen alle von uns ermittelten Daten, ebenso wie die von Merk, mit Ausnahme des Stick-

stoffs, welcher von diesem Forscher nur einmal bestimmt wurde, mit der Formel:



welche sich der von Merk sehr nähert, gut überein. Der gegen Merk ($\text{C}^{32} \text{H}^{52} \text{N}^2 \text{O}^8$) um zwei Atome geringere Wasserstoffgehalt scheint uns sowohl durch die Merk'schen Analysen, welche ebenso wie auch der grösste Theil der unsrigen im Schnabelrohr ausgeführt zu sein scheinen, als auch durch die von uns ermittelten Zahlen angezeigt zu sein.

Schwefelsaures Veratrin.

($\text{C}^{32} \text{H}^{50} \text{NO}^9$)² $\text{H}^2 \text{SO}^4$. — Die Verbindung der Schwefelsäure mit dem Veratrin ist bereits von mehreren Forschern, so von Couerbe, *) Pelletier und Caventou, **) Merk ***) dargestellt und analysirt worden.

Die darüber vorliegenden analytischen Daten zeigen eine genügende Uebereinstimmung, nicht so dagegen die Angaben über die Eigenschaften dieses Salzes. Während Couerbe angiebt, dasselbe in krystallisirter Form erhalten zu haben, konnte es Merk nur in amorphem Zustande darstellen.

Obschon wir zu unseren Versuchen reinstes krystallisirtes Veratrin genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und die Salzlösung sodann im Vacuum verdunsteten, liess sich an der zurückbleibenden Masse keine Spur von Krystallisation entdecken.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes lieferten folgende Zahlen:

	Berechnet.		Gefunden.	
C ⁶⁴	768	59,90	—	—
H ¹⁰²	102	7,95	—	—
N ²	28	2,18	—	—
O ¹⁹	304	23,71	—	—
SO ³	80	6,26	6,10	6,05.
	1282,0	100,00.		

*) Annal. d. Chem. 9, 112.

**) Gmelin, Handb. 4. Aufl. 7, 2154.

***) Annal. d. Chem. 95, 203.

Hieraus ergibt sich somit die Formel $(C^{32}H^{50}NO^9)^2H^2SO^4$.
Merk fand im Mittel 6,30, Pelletier und Caventou 6,23 Proc. SO^3 .

Salzsaures Veratrin.

$C^{32}H^{50}NO^9HCl$. — Auch von diesem Salze giebt Couerbe an, dass dasselbe in krystallisirter Gestalt zu erhalten sei. Es ist uns jedoch auch bei dieser Verbindung ebenso wenig wie bei der schwefelsauren möglich gewesen, diese Angabe zu bestätigen, denn auch hier resultirte nach dem Verdunsten der Lösung nur eine amorphe, leicht zerreibliche und in Wasser lösliche Masse. Es müssen die Angaben von Couerbe über die Krystallisationsfähigkeit dieser beiden Verbindungen umsomehr überraschen, als dieser Chemiker nur im Besitze von amorphem Veratrin war. Die Analysen des bei 100^0 getrockneten Salzes lieferten folgende Zahlen:

	Berechnet.		Gefunden.	
			1.	2.
C^{32}	384	61,11	—	—
H^{50}	50	7,95	—	—
N	14	2,23	—	—
O^9	144	22,91	—	—
HCl	36,5	5,80	5,57	5,51
	<hr/>	<hr/>		
	628,5	100,00.		

Pelletier und Caventou geben den Gehalt an HCl nur zu 4,14 Proc. an.

Veratringoldchlorid.

$C^{32}H^{50}NO^9HCl + AuCl^3$. — Die Doppelverbindung des Veratrins mit Goldchlorid ist ebenfalls bereits von Merk und zuletzt von Weigelin dargestellt und analysirt worden, ohne dass jedoch die von beiden Chemikern ermittelten Zahlen mit einander übereinstimmen. Während Merk diese Verbindung durch die Formel $C^{32}H^{52}N^2O^8HCl + AuCl^3$ ausdrückt und so das Veratrin als eine einsäurige Base charakterisirt, giebt Weigelin derselben die Formel $C^{52}H^{86}N^2O^{15}2HCl + 2AuCl^3$ und lässt so das Veratrin als zweisäurig erscheinen.

Behufs Darstellung dieser Verbindung, welche ihrer leichten Krystallisirbarkeit wegen als ein wichtiges Material zur

Controle der von uns aufgestellten Veratrinformel erschien, haben wir zunächst eine concentrirte Auflösung von salzsau-rem Veratrin (aus Veratrinkrystallen bereitet), so lange mit Goldchlorid versetzt, als noch eine Vermehrung des sich sofort abscheidenden gelben voluminösen Niederschlags zu bemerken war, denselben sodann auf einem Saugfilter gesam-melt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Darauf wurde die trockne Verbindung in heissem Alkohol gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Es schied sich so diese Verbindung übereinstimmend mit den Angaben von Merk in wohl ausgebildeten gelben Nadeln ab, welche nach nochmaliger Umkrystallisation zur Analyse verwendet wurden.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes lieferte in Procenten ausgedrückt folgende Zahlen:

	1.	2.	3.	4.
C	40,66	40,88	41,13	40,91
H	6,06	5,60	5,72	5,20
Au	21,36	21,00	20,92	21,14
	5.	6.	7. *)	
C	41,25	41,63	41,50	
H	5,42	5,61	5,33	
Au	21,02	—	—	

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Formel:



welche folgende Mengen erfordert:

C ³²	384	41,25
H ⁵¹	51	5,48
N	14	1,50
O ⁹	144	15,48
Au	196	21,05
Cl ⁴	142	15,24
	<hr/>	<hr/>
	931	100,00.

*) Das Material zu Analyse 6 und 7 war etwas durch das Licht reducirt.

Wie nachstehende Zusammenstellung zeigt, stimmen die von uns ermittelten Zahlen mit den von Merk gefundenen gut überein, nicht jedoch mit denen von Weigelin, der den Gehalt an Gold im Veratringoldchlorid zu 23,17 und 23,08 Proc. fand und dessen Formel $C^{52}H^{86}N^2O^{15}2HCl + 2AuCl^3$ 37,69 Proc. Kohlenstoff und 5,32 Proc. Wasserstoff erfordern würde.

Die analytischen Daten Merk's sind folgende:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	41,31	41,05	—	—	—	—
H	5,97	5,91	—	—	—	—
Au	—	—	21,03	20,87	20,87	21,26.

Hält man sowohl diese von Merk, als auch die von uns ermittelten Zahlen mit denen zusammen, welche wir für die freie Base fanden, so ergibt sich hierfür die von uns acceptirte Formel $C^{32}H^{50}NO^9$.

Veratrinplatinchlorid.

$(C^{32}H^{50}NO^9HCl)^2 + PtCl^4$. — Versetzt man eine concentrirte wässrige Auflösung von salzsaurem Veratrin mit Platinchlorid, so erhält man sofort einen voluminösen gelben Niederschlag einer Doppelverbindung der beiden Körper, welche in viel Wasser namentlich beim Erwärmen löslich, sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether ist. Wir haben versucht, die so durch Fällung erhaltene Verbindung in eine krystallisirte Form überzuführen, ohne dass es uns jedoch bisher in irgend einer Weise gelungen wäre. Dagegen machten wir die Beobachtung, dass diese Verbindung nur wenig beständig ist, denn wurde dieselbe nach ihrer Abscheidung auf einem Filter gesammelt und behufs Entfernung des überschüssigen Platinchlorids mit Wasser gewaschen, so löste sich hierdurch nicht allein ein beträchtlicher Theil davon auf, sondern sie wurde auch in dem Maasse an Platin ärmer, als das Auswaschen fortgesetzt wurde. So fanden wir je nach der Länge des Auswaschens einen Platingehalt von 11,35 Proc., 10,66 Proc., 10,95 Proc., 9,61 Proc., 9,29 Proc.,

während die dem Goldsalze entsprechende Verbindung $(C^{32}H^{50}NO^9HCl)^2 + PtCl^4$ 12,36 Proc. Platin erfordert.

Wir erhielten dagegen bei den verschiedenen Darstellungen ein ganz constant zusammengesetztes Product, wenn wir die salzsaure Auflösung einfach mit Platinchlorid im geringen Ueberschuss fällten, den Niederschlag, ohne ihn auszuwaschen auf einem Filter sammelten, ihn möglichst mit der Luftpumpe absogen und schliesslich zwischen Fliesspapier pressten.

Das Trocknen dieser Platinverbindung ist namentlich anfangs bei möglichst niederer Temperatur vorzunehmen, da sonst die Verbindung unter Zersetzung harzartig zusammenschmilzt. — Die Analyse dieser bei drei getrennten Darstellungen gewonnenen Verbindung (schliesslich bei 100° getrocknet) lieferte in Procenten ausgedrückt folgende Zahlen:

Berechnet für			Gefunden.				
$(C^{32}H^{50}NO^9HCl)^2 + PtCl^4$			1.	2.	3.	4.	5.
C ⁶⁴	768	48,10	47,96	—	—	—	—
H ¹⁰²	102	6,39	6,62	—	—	—	—
N ²	28	1,75	—	—	—	—	—
O ¹⁸	288	18,04	—	—	—	—	—
Pt	197,5	12,37	—	12,10	12,19	12,38	12,34
Cl ⁶	213	13,35	—	—	—	—	—
1596,5			100,00.				

Es ist also die Zusammensetzung der Platindoppelverbindung des Veratrins eine den einsäurigen Basen im Allgemeinen ganz analoge, sowie weiter auch dem Golddoppelsalze entsprechende.

Veratrinquecksilberchlorid.

$C^{32}H^{50}NO^9HCl + HgCl^2$. — Diese Verbindung kann leicht durch Zusammenbringen einer concentrirten Auflösung von salzsaurem Veratrin mit Quecksilberchlorid in Gestalt eines weissen krystallinischen Niederschlags erhalten werden. Jedoch ist es uns auch hier bisher nicht gelungen, dieselbe in krystallisirter Gestalt zu erhalten, da auch dieser Körper, ähnlich der Platinverbindung, sehr zur Zersetzung neigt. Auch hier wird schon durch ein Nachwaschen mit Wasser eine

theilweise Zersetzung herbeigeführt und konnten wir daher auch hier nur ein, bei den verschiedenen Darstellungen constant zusammengesetztes Präparat erhalten, indem wir die wässrige Lösung von salzsaurem Veratrin mit einem möglichst geringen Ueberschusse von Quecksilberchlorid fällten, den Niederschlag durch Absaugen und Pressen möglichst von Mutterlauge befreien und denselben bei niedriger Temperatur trockneten.

In Wasser ist diese Verbindung verhältnissmässig leicht löslich, noch leichter in Alkohol, unlöslich dagegen in Aether.

Die Analysen der vorsichtig bei 100° getrockneten Verbindung gaben in Procenten ausgedrückt folgende Resultate:

Berechnet für			Gefunden.				
$C^{32}H^{50}NO^9HCl + HgCl^2$			1.	2.	3.	4.	5.
C ³²	384	—	—	—	—	—	—
H ⁵¹	51	—	—	—	—	—	—
N	14	—	—	—	—	—	—
O ⁹	144	—	—	—	—	—	—
Hg	200	22,23	22,75	22,76	21,68	21,93	21,55
Cl ³	106,5	11,82	11,74	11,72	11,55	—	—
899,5.							

Vorstehende Zahlen, welche von Präparaten dreier verschiedener Darstellungen herrühren, führen somit zu der Formel $C^{32}H^{50}NO^9HCl + HgCl^2$. —

Wir haben weiter versucht auch die Verbindung der Pikrinsäure mit dem Veratrin, welche bei dem Zusammenbringen der wässrigen Lösungen sich als ein gelber voluminöser Niederschlag abscheidet, in den Bereich unserer Untersuchungen zu ziehen, jedoch lieferten die Producte verschiedener Darstellungen bei der Analyse keine constanten Zahlen. Dieselben schwankten im Kohlenstoffgehalt zwischen 58,33 und 60,39 Proc., im Wasserstoffgehalt zwischen 7,84 und 8,25 Proc. und im Stickstoffgehalt zwischen 6,61 und 6,81 Proc.

II. Isomere Modificationen des Veratrins.

Die Beobachtung, dass das Veratrin aus saurer Lösung durch Ammoniak in der Kälte nur unvollkommen gefällt wird

und dass dieses kalt gefällte Veratrin, wenn es längere Zeit mit Wasser ausgewaschen wird, sich in diesem vollkommen auflöst, dass ferner aus dieser wässrigen Lösung das Veratrin beim Erwärmen sich wieder abscheidet, führte schon Weigelin darauf, dass man zwei Modificationen dieser Base, eine in Wasser lösliche und eine darin unlösliche zu unterscheiden habe. Wir können diese Angaben nur bestätigen, denn es ist uns ebenfalls gelungen, sowohl durch anhaltendes Auswaschen von frisch gefälltem Veratrin, als namentlich auch bei der Darstellung dieser Base in krystallisirtem Zustande, ein beträchtliches Quantum dieser in Wasser löslichen Modification zu erhalten. Wurden nemlich die zur Darstellung von krystallisirtem Veratrin bereiteten, mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösungen der käuflichen oder selbst dargestellten Base langsam bei gelinder Wärme soweit abgedampft, bis kein Geruch nach Alkohol mehr zu bemerken war und die über dem harzartig ausgeschiedenen Veratrin stehende Flüssigkeit nach Belieben mit Wasser verdünnt werden konnte, ohne eine Trübung hervorzurufen, so enthielt dieselbe nur noch lösliches Veratrin und zwar in ziemlich beträchtlicher Menge. Denn wurde die filtrirte Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so schieden sich reichliche Mengen von wieder in Wasser unlöslich gewordenen Veratrin ab. —

Nach dem Verdunsten dieser wässrigen Lösung im Vacuum resultirte das lösliche Veratrin als eine gelbliche, durchscheinende, amorphe Masse, die sich in kaltem Wasser mit grosser Leichtigkeit wieder auflöste.

Die Analyse dieser in Wasser löslichen Veratrinmodification lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet für		Gefunden	
	C ³² H ⁵⁰ NO ⁹		1.	2.
C ³²	384	64,86	64,39	—
H ⁵⁰	50	8,45	9,11	—
N	14	2,36	—	2,82
O ⁹	144	24,33	—	—
	592	100,00.		

Es stimmen diese Daten sowohl mit den von Weigelin für diesen Körper gefundenen Zahlen (derselbe fand 64,39 Proc. C., 8,42 Proc. H., 2,709 Proc. N.), als auch den von uns für das krystallisirte Veratrin ermittelten überein, es dürfte daher wohl auch dieser Base die empirische Formel $C^{32}H^{50}NO^9$ zuzuertheilen sein.

Durch Erwärmen geht, wie bereits erwähnt, diese Base aus dem löslichen Zustande wieder in den unlöslichen über. Ob diese Veränderung, wie wir früher annahmen, auch durch Säuren bewirkt wird, lässt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, da, wie weitere Versuche zeigten, eine wässrige Lösung dieses Veratrins bei gewisser Concentration durch Ammoniak gefällt wird, also hierdurch schon allein das lösliche Veratrin in das unlösliche wieder übergeführt wird.

Es zeigt sich jedoch bei dieser Abscheidung durch Ammoniak der eigenthümliche Umstand, dass bei geeigneter Concentration und namentlich bei Gegenwart von etwas Salmiak (ein Ueberschuss hindert die Fällung vollständig) sich das Veratrin in Gestalt feiner, im Sonnenlichte stark irisirender Nadeln abscheidet, somit die lösliche Modification in die krystallisirbare übergeht.

Es ist also so die Möglichkeit geboten, die isomeren Modificationen des Veratrins in einander ohne Schwierigkeiten überzuführen. Durch diese leichte Umwandelbarkeit mag es sich auch erklären, dass die Reactionen dieses löslichen Veratrins im Allgemeinen mit denen des unlöslichen übereinstimmen.

Ein daraus von uns dargestelltes Platindoppelsalz, welches den gleichen Platingehalt mit der aus krystallisirtem und amorphem Veratrin bereiteten Verbindung besitzt, ist daher wohl mit einem von beiden identisch.

Gefunden 12,28 Proc. Platin; die Formel $(C^{32}H^{50}NO^9HCl)^2 + PtCl^4$ erfordert 12,37 Proc. Platin.

Weigelin giebt in seinen Mittheilungen über die Basen des Sabadilla saamens weiter an, dass es ihm gelungen sei, das reine käufliche Veratrin durch Behandlung mit verdünntem Alkohol vollständig in einen krystallisirbaren und einen

in Wasser löslichen Theil zu zerlegen, indem die braune Masse, welche bei der Darstellung von Veratrinkrystallen in grosser Menge auftritt und von Merk als eine Mischung der reinen Base mit Harz bezeichnet wird, nichts anderes sei, als lösliches Veratrin. Auch wir haben bei den Darstellungen des krystallisirten Veratrins jene harzartige Masse im Verhältniss zum angewandten Veratrin bei weitem in grösster Menge erhalten, jedoch ist es uns nie gelungen, dieselbe durch Waschen mit kaltem Wasser zu entfernen und sie so als lösliches Veratrin, welches darin sich sehr leicht löst, zu charakterisiren.

Allerdings haben wir hierbei stets ein nicht unbeträchtliches Quantum der in Wasser löslichen Modification jener Base erhalten, jedoch konnten wir die Hauptmenge dieser harzartigen Substanz, ebenso wie Merk, nur erst durch verdünnten Alkohol entfernen.

Bei wiederholtem allmählichen Verdunsten dieser verdünnten alkoholischen Lösungen resultirten im Anfange noch kleine Mengen krystallisirten Veratrins, schliesslich blieb aber jener harzartige Körper unverändert neben etwas löslichem Veratrin, welches durch Wasser extrahirt werden konnte, zurück. Dieselben Resultate wurden erhalten, nachdem dieser Körper in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak wieder gefällt und von Neuem in verdünnter alkoholischer Lösung verdunstet wurde.

Wenn es so wohl auch keinem Zweifel unterliegt, dass aus jenem harzartigen, amorphen Veratrin durch wiederholtes Lösen in verdünntem Alkohol und Verdunsten sich stets etwas lösliches Veratrin bildet, so ist dies doch wohl nur als ein weiteres Umwandlungsproduct der beiden in dem käuflichen Veratrin praeexistirenden Bestandtheile, einer krystallisirbaren und einer amorphen Base, in welche selbiges bei der Behandlung mit verdünntem Alkohol sich zerlegen lässt, zu betrachten. Denn wie Weigelin selbst angiebt und wir in Vorstehendem nur bestätigen konnten, gelingt es, das frisch gefällte Veratrin durch anhaltendes Auswaschen mit Wasser in Lösung überzuführen, es also in die in Wasser lösliche

Modification zu verwandeln. Es kann also nicht überraschen, dass auch bei dem langsamen Verdunsten einer verdünnten alkoholischen Lösung von käuflichem Veratrin und der dadurch bedingten allmählichen Abscheidung der darin enthaltenen krystallinischen und amorphen Basen stets ein Theil davon in die in Wasser lösliche Modification übergeht, welche dann einfach in der schliesslich alkoholfreien wässrigen Flüssigkeit in Lösung bleibt, resp. bei vollständigem Eintrocknen durch Wasser leicht entfernt werden kann.

Die Hauptmenge des bei dieser Operation ausgeschiedenen amorphen Veratrins ist jedoch weder jene in Wasser lösliche Modification dieser Base, noch lässt sie sich ihrer harzartigen Beschaffenheit wegen ohne weiteres durch einfache Behandlung mit Wasser in diese überführen. Sie kann daher auch von dem gleichzeitig ausgeschiedenen krystallisirten Veratrin nicht durch Waschen mit Wasser, wohl aber durch verdünnten Alkohol, in welchem dieselbe ziemlich leicht, die krystallis. Base dagegen schwieriger löslich ist, getrennt werden.

Die Analysen dieses harzartigen, vollständig amorphen Veratrins, die mit einem Präparate ausgeführt wurden, welches durch wiederholtes Auflösen in verdünntem Alkohol und Eindampfen von krystallisirtem Veratrin und durch anhaltendes Waschen mit Wasser von der löslichen Base befreit worden war, lieferte Zahlen, die mit den für den krystallisirten Körper gefundenen gut übereinstimmen, so dass auch diese amorphe Masse, welche in Wasser unlöslich ist, dieselbe procentische Zusammensetzung und wie aus dem dargestellten Platindoppelsalz hervorgeht, auch dieselbe empirische Formel besitzt.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Körpers lieferte auf Procente berechnet folgende Zahlen:

	Berechnet für		Gefunden	
	C ³² H ⁵⁰ NO ⁹ .		1.	2.
C ³²	384	64,86	64,46	—
H ⁵⁰	50	8,45	8,76	—
N	14	2,36	—	2,66
O ⁹	144	24,33	—	—
	592	100,00.		

Die Analyse der in der in Vorstehendem beschriebenen Weise dargestellten Platinverbindung ergab folgende Zahlen:

Berechnet für	Gefunden
$(C^{32} H^{50} NO^3 HCl)^2 + PtCl^4$	
Pt. 12,37.	12,23.

Wir glauben daher dieses amorphe, in Wasser unlösliche Veratrin als eine zweite Modification jener Base betrachten zu müssen, welche neben der krystallisirten in dem käuflichen und zwar zum grössten Theil vorhanden ist. Es stimmt dieselbe in der Zusammensetzung sowohl mit der krystallisirten Base, als auch mit der aus beiden entstehenden dritten Modification, dem in Wasser löslichen Veratrin, überein, unterscheidet sich jedoch von jenem durch die mangelnde Krystallisationsfähigkeit, von diesem durch die Schwerlöslichkeit im Wasser. Beide Modificationen gehen in die dritte in Wasser lösliche über, wenn sie in feiner Vertheilung (in der Kälte frisch gefällt) anhaltend mit kaltem Wasser gewaschen werden.

Das amorphe in Wasser unlösliche Veratrin bildet, in vorstehender Weise abgeschieden, nach dem Trocknen eine gelblich-weiße harzartige Masse, die sich leicht zu einem weissen, stark Niessen erregenden Pulver zerreiben lässt. In Wasser ist dasselbe nur sehr wenig löslich, leicht dagegen im Alkohol und Aether.

Gegen Agentien verhält es sich ebenso, wie das krystallisirte Veratrin, nur liefert es ein amorphes Golddoppelsalz, welches jedoch mit dem aus jenem dargestellten eine gleiche Zusammensetzung hat. —

Ob nun in dem Sabadilla saamen selbst auch jene beiden Modificationen des Veratrins, die krystallisirbare und die amorphe existiren, oder ob letztere aus dem krystallisirten entstanden ist, indem diese durch die Operationen des Abscheidens etc. ihre Krystallisationsfähigkeit verloren hat und so nur als ein Hauptbestandtheil in das käufliche Präparat hineinkommt, haben wir vorläufig nicht entscheiden können.

III. Käufliches Veratrin.

Nachdem wir so constatirt hatten, dass sowohl krystallisirtes und amorphes Veratrin, die beiden Bestandtheile des käuflichen Präparats, als auch die aus beiden entstehende dritte Modification, das in Wasser lösliche Veratrin, eine gleiche procentische Zusammensetzung haben, lag wohl die Vermuthung nahe, dass dieselbe auch der käuflichen Base in reinem Zustande zukommen müsste, mithin die Schwankungen, welche nach älteren Angaben hierin obwalten (Couerbe: C. 70,6, H. 7,65, N. 5,32 Proc., Dumas: C. 66,75, H. 8,54, N. 5,04 Proc.), nicht existiren.

Die Versuche, welche wir in dieser Richtung anstellten, haben in der That diese Vermuthung bestätigt.

Wir haben verschiedene Veratrinsorten, welche aus den renommirtesten Fabriken stammten, analysirt und bei sämtlichen sowohl in der Zusammensetzung, als auch in den Eigenschaften, fast vollkommene Uebereinstimmung gefunden.

Dasselbe beobachteten wir an der Base, welche wir zu wiederholten Malen selbst darstellten.

Nachstehende analytische Daten mögen dies illustiren.

Die Substanz war bei 100° getrocknet.

Es wurden erhalten in Procenten ausgedrückt.

	1.	2.	3.	4.	5.
C	65,63	64,84	63,75	64,45	64,90
H	7,97	8,03	8,99	8,90	8,44
	6.	7.	8.	9.	10.
C	64,28	65,05	63,94	65,04	64,92
H	8,87	8,31	8,27	8,84	8,98
	11.	12.	13.	14.	15.
N	2,61	2,64	2,85	2,73	2,86

Die Formel des krystallisirten Veratrins $C^{32}H^{50}NO^9$ verlangt:

C^{32}	384	64,86
H^{50}	50	8,45
N	14	2,36
O^9	144	24,33
	<hr/> 592	<hr/> 100,00.

Das Material zu Analyse I war von Lampe, Kaufmann & Comp. in Berlin bezogen; zu II aus hiesiger pharmac. Sammlung; zu III aus einer hiesigen Apotheke; zu IV, V u. XIII von Merck, Darmstadt; zu Analyse VI, VII, XI, XII von H. Trommsdorff, Erfurt; zu Analyse VIII, IX, X, XIV, XV war selbst bereitetes Veratrin verwendet von drei verschiedenen Darstellungen.

Eine ähnliche Uebereinstimmung in den analytischen Daten zeigte sich auch bei der Gold- und Platindoppelverbindung, welche wir in der in Vorstehendem beschriebenen Weise daraus darstellten.

Berechnet für	Gefunden.	
$C^{32} H^{50} NO^9 HCl + AuCl^3$	1.	2.
Au 21,05	20,87	20,82
Berechnet für	Gefunden	
$(C^{32} H^{50} NO^9 HCl)^2 + PtCl^4$	12,28.	
Pt 12,37.		

Sämmtliche von uns analysirte Proben bilden blendend weisse, anscheinend amorphe Massen, deren Schmelzpunkte zwischen 150 und 155° lagen. Weigelin fand den Schmelzpunkt des Veratrins bei 150°, Couerbe bei 115°, Pelletier und Caventou bei 50°.

Krystallisirtes Veratrin schmilzt, wie in Vorstehendem erörtert, erst bei 205°.

In Aether waren diese Proben vollkommen löslich (Abwesenheit von Sabadillin) und gaben mit Wasser gekocht nur Spuren an jenes ab (Abwesenheit von mehr als Spuren von Sabadillin und Sabatrin). Die bei den Analysen ermittelten Zahlen kommen denen, welche wir für das krystallisirte, amorphe und lösliche Veratrin fanden, so nahe, dass die kleinen Abweichungen auf Conto zufälliger kleiner Verunreinigungen zu setzen sind, die bei der fabrikmässigen Darstellung jenes Präparats hinein kommen. Wir können also der Ansicht Weigelins, dass das käufliche officinelle Veratrin stets mehr oder minder einestheils Beimengungen von Sabadillin und Sabatrin enthalte, anderentheils auch noch fremde Beimengungen öfters in demselben enthalten seien, nicht

zustimmen, wenigstens nicht in Bezug auf das im Handel als Veratrinum purissimum bezeichnete Präparat. — Wir sind jedoch weit entfernt zu behaupten, dass derartige Beimengungen überhaupt nicht vorkämen, sondern constatiren nur, dass selbige in käuflichen, aus 6 verschiedenen Quellen stammenden Präparaten, jedenfalls nur in kaum nachweisbaren Mengen vorhanden waren.

Es ist eigentlich auch gar nicht abzusehen, wie dieselben bei einer rationellen Bereitungsweise des Veratrins, welche Rücksicht nimmt auf die Unlöslichkeit des Sabadillins in Aether und die verhältnissmässig leichte Löslichkeit von Sabadillin und Sabatrin in Wasser, auf welche Weigelin selbst hinweist, in jenes hineinkommen sollen.

Es mag hier noch auf ein Verhalten einer Lösung des Veratrins in verdünnten Säuren gegen Kalilauge aufmerksam gemacht werden, welches nach den Angaben der Pharmacopoea germanica unter Umständen zu Irrthümern Veranlassung geben kann. Die Pharmacop. germ. giebt unter Veratrin an: „Die wässrige saure Lösung giebt auf Zusatz von Aetzkalilauge einen weissen Niederschlag, welcher in einer überreichlichen Menge Aetzkalilauge ganz und gar nicht, leicht aber in Weingeist, Aether oder Chloroform löslich ist. Es wird diese Reaction immer zutreffen, wenn man concentrirte Flüssigkeiten anwendet und namentlich die Veratrinlösung zuvor erwärmt worden ist; wendet man dagegen eine verdünnte Auflösung von Veratrin in irgend einer Säure zur Prüfung an und versetzt dieselbe in der Kälte mit einer ebenfalls verdünnten Auflösung von Kalihydrat, so entsteht gar kein Niederschlag, erst wenn die Flüssigkeit erwärmt wird, findet eine starke Trübung und Abscheidung von Veratrin statt, welche jedoch, sobald die Flüssigkeit wieder erkaltet ist, allmählig mehr und mehr wieder verschwindet. Es findet dieses Verhalten des Veratrins eine einfache Erklärung in der Bildung des in Vorstehendem beschriebenen, in Wasser löslichen Veratrins, welche dann in grösserer oder geringerer Menge stets eintritt, wenn die Ueberführung dieser Base aus saurer Lösung in den freien Zustand in der Kälte vorgenom-

men wird und welche daher auch bedingt, dass in der Kälte Veratrin durch Alkalien überhaupt nicht vollständig abscheidbar ist, ja sogar veranlassen kann, dass bei entsprechender Verdünnung gar keine Abscheidung bewirkt wird, indem alles Veratrin in jene lösliche Modification übergeführt wird.

Notizen über das Saponin der Sarsaparilla.

Von F. A. Flückiger.

Galileo Pallotta war der erste Chemiker, der sich um die Abscheidung eines wirksamen Stoffes aus der Sarsaparilla bemühte. Seine Arbeiten scheinen zu Anfang des zweiten Jahrzehnts unseres Jahrhunderts ausgeführt worden zu sein, kurze Zeit nachdem die ersten Alkaloide aufgefunden und als Träger ausgezeichnete Heilwirkungen erkannt worden waren. Pallotta ging daher auch auf die Entdeckung eines Alkaloides aus, indem er den wässrigen Auszug der Wurzel mit Kalkmilch versetzte, den Niederschlag trocknete und mit Weingeist auskochte. Den so erhaltenen Körper nannte er „Pariglina“ oder „Parillina,“ doch ist es unmöglich, sich nach Pallotta's dürftigen Angaben*) ein Bild von den Eigenschaften dieses Körpers zu machen. Möge derselbe nun mehr oder weniger rein dem hier zu beschreibenden Bestandtheile der Sarsaparilla entsprochen haben oder nicht, so glaube ich doch für den krystallisirbaren besondern Stoff der Sarsaparilla die von Pallotta angenommene Bezeichnung Parillin beibehalten zu sollen. Spätere Forscher, welche sich mit diesem Körper befassten, nannten ihn Smilacin, unter welchem Namen er allerdings allgemeiner bekannt ist.**)

*) Journal de Pharmacie 10 (1824) 543; auch Folchi, Alcune ricerche sulla radice di Salsaparilla. Roma 1824 und dessen *Materiae medicae compendium*, Mediolani 1841.

Nach einer Notiz in der Pharm. Zeitung vom 2. Mai 1877 ist Dottore Galileo Pallotta, Professore nelle scienze naturale in Neapel, heute noch der Ansicht, in seiner Pariglina ein Alkaloid entdeckt zu haben.

**) Die literarischen Nachweise in Gmelin, *Organ. Chemie* IV 1038, oder auch wohl in Husemann, *Pflanzenstoffe* 1871 p. 1039.

Dass Pallotta und andere an demselben saure, noch andere dagegen alkalische Reaction wahrnahmen, rührte wohl nur daher, dass dem Präparate Unreinigkeiten anhängen, die sich allerdings durch Umkrystallisiren leicht beseitigen lassen; das Parillin ist eine entschieden neutrale Substanz. — Sonderbarerweise ist gelegentlich mit demselben ein noch gänzlich unbekannter Stoff zusammen geworfen worden, welcher in der Wurzel des *Hemidesmus indicus* R. Brown, einer indischen Asclepiadee, vorkommen soll und vielleicht ein Stearopten ist. *) Diese Verwirrung ist nur dadurch entstanden, dass die *Hemidesmus*-Wurzel auch als indische Sarsaparilla bezeichnet worden ist, obwohl sie mit *Smilax*wurzeln (*Sarsaparilla*) nicht eben grosse Aehnlichkeit zeigt.

Von O. Gmelin ist 1859**) angegeben worden, dass das Parillin sich durch Säuren in Zucker und einen in Wasser unlöslichen Körper spalten lässt, was dann von anderer Seite wieder bezweifelt wurde. So fügte namentlich auch Kraut seinem Referate***) über die Untersuchung Poggiale's

Berzelius führte willkürlich den Ausdruck *Smilacin* ein durch nachstehende Aeusserung in seinem von Wöhler übersetzten Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften V (1826) 248: „Palotta „..... nennt es italienisch Pariglina, welches ich am besten „in *Smilacin* umzuändern glaube.“

Die Italiener haben das g nur eingesetzt, um die spanische Aussprache des Wortes Parilla genau wieder zu geben; wir schreiben daher besser Parillin.

*) Vergl. Flückiger and Hanbury, *Pharmacographia*. London 1874. 380. Die von Marquis, *Archiv der Pharm.* 20 (1875) 335 Nota 2, dem Wurzelstocke von *Smilax aspera* zugeschriebenen Eigenschaften beziehen sich auf *Hemidesmus*, durchaus nicht auf *Smilax aspera*. Von beiden habe ich authentische Exemplare vor mir. Garden, der sich 1837 mit *Hemidesmus* beschäftigte, hatte diese Wurzel der *Smilax aspera* zugeschrieben, welche letztere aber nicht in Indien, sondern in den Mittelmeerländern wächst; ihr Wurzelstock sieht weder der *Hemidesmus*wurzel noch der *Sarsaparilla* irgend ähnlich. Vergl. meinen Aufsatz: Osterferien in Ligurien, *Buchner's Neues Repertorium für Pharm.* 25 (1876) 455.

**) *Annalen der Chemie u. Pharm.* 110. 174.

***) In Gmelin's *organ. Chem.* IV (1866) 1039.

mit Recht bei, dass die von dem letzten befolgte Methode zur Gewinnung des Parillins nicht vereinbar sei mit der Annahme, dass dasselbe in die Classe der Glykoside gehöre. Dieser Einwurf lässt sich von vornherein durch die Erwägung beseitigen, dass Poggiale schon ein Spaltungsproduct erhalten musste, wenn das Parillin wirklich ein Glykosid ist, da er es mit Salzsäure fällte.

Einige von Herrn Klunge, jetzt Apotheker in Aubonne (Schweiz), im Jahr 1874 in meinem Laboratorium angestellte Versuche, über welche ich in der *Pharmacographia* pag. 647 berichtet habe, deuteten auch auf die Glykosidnatur des Parillin's, obwohl Zweifel nicht unterdrückt werden konnten, weil auch das unveränderte Parillin, zwar nur schwach, reducirend auf alkalisches Kupfertartrat wirkt.

Bei dieser Sachlage hielt ich eine Prüfung des Parillins für wünschenswerth, um wenigstens darüber Aufschluss zu erlangen, ob es als Glykosid zu betrachten sei oder nicht. Diese Frage ist inzwischen schon von Otten in seiner Inauguraldissertation, Dorpat 1876, „Vergleichend histiologische Untersuchung der Sarsaparillen aus der pharmacognostischen Sammlung des pharmaceutischen Institutes zu Dorpat, nebst einem Beitrage zur chemischen Kenntniss dieser Drogue“ entschieden worden, doch liegt für mich in einigen Andeutungen desselben (pag. 56 und 60) die Aufforderung, einige bezügliche Erfahrungen mitzutheilen, um nicht andere abzuhalten, diesem Gegenstande weiter nachzugehen.*) Meines Erachtens ist es unerlässlich, zunächst genaueren Aufschluss über das Saponin aus billigerem Materiale zu erlangen und

*) Otten ist vermuthlich nicht ganz genau, wenn er in seiner fleissigen Arbeit anführt, dass die Sarsaparilla 1567 in der Apotheker-Taxe von Liegnitz Aufnahme gefunden habe. Vergl. meine *Documente zur Geschichte der Pharmacie*, Halle 1876. p. 24 und 25, — oder *Archiv d. Pharm.* 207 (1875) 485. — Schleiden's Angabe: „in America war die Sarsaparille schon vor Ankunft der Europäer im Gebrauche,“ welche Otten wiedergiebt, ist gewiss ganz wahrscheinlich, doch nicht erwiesen.

dann erst wieder die offenbar damit so nahe verwandten, wenn nicht eigentlich identischen Substanzen zu vergleichen, von denen hier die Rede sein soll. In diesem umfassenderen Sinne die Aufgabe in Angriff zu nehmen, liegt nicht in meiner Absicht; was nun das Sarsaparill-Saponin oder Parillin betrifft, so halte ich nach verschiedenen Versuchen zur Darstellung desselben das folgende Verfahren für empfehlenswerth, besser als die in Pharmacographia von mir früher angegebenen Methoden. Die zerschnittene und zerquetschte Wurzel wird wenigstens zweimal mit Weingeist von ungefähr 0,835 sp. Gew. erwärmt, die Flüssigkeit abgegossen und abgepresst, hierauf der Destillation unterworfen, so dass der Rückstand in der Blase ungefähr $\frac{1}{6}$ vom Gewichte der in Arbeit genommenen Sarsaparilla oder etwas weniger beträgt. Diesen stark gefärbten, doch nicht eigentlich dickflüssigen Auszug verdünnt man nach und nach mit dem anderthalbfachen Gewichte Wasser, wodurch ein hellgelblicher lehmartiger Niederschlag von rohem Parillin entsteht. Derselbe lässt sich nicht gut durch das Filtrum sammeln, namentlich tritt auch auf der Bunsen'schen Wasserluftpumpe ein lästiges Schäumen ein. Man lässt das rohe Parillin in der Kälte stehen und kann nach einigen Tagen die sehr dunkel gefärbte Flüssigkeit klar davon abgiessen oder abziehen. Dem Absatze mischt man alsdann ungefähr ein halbes Volum Weingeist zu, worauf er sich gut filtriren und mit sehr verdünntem Weingeist von nur etwa 20 bis 30 Gewichtsprocenten auswaschen lässt. Diese Darstellung beruht einerseits auf dem Umstande, dass das Parillin in verdünntem Weingeist weniger löslich ist als in gewöhnlichem starkem Weingeist und in Wasser. Es ist leicht, sich von dieser Thatsache zu überzeugen: eine wässrige Parillinlösung, so wenig Substanz sie auch im besten Falle enthalten kann, wird doch durch Weingeist gefällt und ebenso wird das Parillin aus seiner alkoholischen Auflösung durch Wasser niedergeschlagen; in gewöhnlichem Weingeist (0,830 bis 0,835 spec. Gew.) ist es reichlich löslich. Andererseits wird die angegebene Darstellungsweise auch dadurch ermöglicht, dass Zucker und wohl noch andere Stoffe, welche aus

der Wurzel in den Weingeist übergehen, die Auflösung des Parillins begünstigen. Obwohl in kochendem Wasser reichlich und in kaltem äusserst wenig löslich, kann das Parillin doch nicht gut aus Wasser umkrystallisirt werden, sondern besser aus Weingeist. In obiger Weise dargestellt, erhält man es unter Anwendung von Thierkohle sehr bald rein weiss, entweder in dünnen Blättchen oder in Prismen, welche sich im polarisirten Lichte doppelt brechend zeigen; doch ist es mir trotz aller Mühe nicht gelungen, das Parillin in Formen zu erhalten, welche krystallographischer Bestimmung zugänglich gewesen wären; keines der zu diesem Zwecke versuchten Lösungsmittel, wie chloroformhaltiger Weingeist oder Weingeist verschiedener Verdünnungsstufen hat sich vorthafter erwiesen als gewöhnlicher Weingeist. Krystallnadeln erhält man am leichtesten bei Anwendung kochenden Weingeistes von 0,970 spec. Gew.

Bei mehrern Versuchen mit verschiedenen Sarsaparillsorten habe ich 0,18 bis 0,19 Proc. rein weisses krystallisirtes Parillin erhalten, wenn ich jeweilen ungefähr 4 Kilog. Wurzel auf einmal in Arbeit nahm. *) Man kann allerdings aus den Waschflüssigkeiten noch etwas mehr Parillin gewinnen, wenn man sie angemessen concentrirt und mit wenig Wasser versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, oder indem man noch weiter eingedickte Flüssigkeiten mit Weingeist auskocht, doch ist die Reinigung dieser in zweiter Linie erhaltenen Portionen des Parillins wenig lohnend; es mischt sich demselben Chlornatrium bei, welches in allen wässerigen Auszügen der Sarsaparillwurzel reichlich auskrystallisirt.

Es gelang mir nicht, aus einer freilich nur etwa 200 g. betragenden Menge der Wurzelstöcke von *Smilax aspera*, die ich von der genuesischen Riviera erhalten, Parillin darzustellen, **) eben so wenig aus Chinaknollen (*Tuber Chinae*, *Radix Chinae*); ich muss es dahingestellt sein lassen, ob

*) Marquis, Archiv der Pharmacie 206 (1875) 342 hat dagegen bis $1\frac{3}{4}$ Proc. abgeschieden.

**) Marquis hat daraus 5,12 Parillin gewonnen l. c.

die Verarbeitung grösserer Mengen ein anderes Ergebniss liefern würde. *)

Das lufttrockene Parillin ist wasserhaltig und verliert bei 100° sein Krystallwasser; wiederholte Bestimmungen desselben haben von 6 Proc. bis 12 Proc. auseinander liegende Zahlen geliefert, so dass ich es aufgeben musste, zu einem feststehenden Resultate zu gelangen. Nach dem Trocknen bei 100° weiter erhitzt, sintert dasselbe von etwa 140° an zusammen, schmilzt, jedoch nicht ohne Zersetzung, bei ungefähr 210° und bräunt sich von da ab bei weiterem Erhitzen stark. Schmelzendes Parillin lässt sich leicht entzünden und brennt auch nach Entfernung der Flamme ruhig fort, es ist aber schwer, die lockere Kohle, die es zunächst liefert, vollständig zu verbrennen.

In Betreff der Löslichkeit des Saponins in Wasser erhält man je nach dem Verfahren bei der Bereitung der Auflösung sehr verschiedene Resultate. Kocht man reinstes Parillin mit Wasser, so löst es sich in 20 Theilen desselben zu einer nur äusserst schwach opalisirenden Flüssigkeit, welche durch Kohle filtrirt vollständig klar abläuft, aber beim Erkalten doch nur wenige amorphe Flocken fallen lässt, selbst wenn man sie lange Zeit in der Kälte stehen lässt. Versetzt man eine solche Lösung mit gleich viel Weingeist, so erhält man einen Krystallbrei. Ich habe anderseits das reinste Parillin 6 bis 8 Wochen mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur zusammengestellt und sehr häufig geschüttelt. Nachdem die Flüssigkeit schliesslich durchaus keinen Schaum mehr trug und völlig klar war, wurden 150 C.C. von den Krystallen abgossen und nach und nach in einem kleinen Schälchen im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wog nur 0,0117 g., so dass also von 10000 Th. Wasser nicht einmal 1 Th. Parillin aufgenommen worden war. Man muss sich daher darauf beschränken zu sagen, dass das krystallisirte Parillin in kaltem Wasser unlöslich ist, dass es aber

*) Auch aus Tuber Chinae glückte es Marquis, über $\frac{3}{5}$ Proc. Parillin darzustellen.

mit heissem Wasser übersättigte Lösungen bildet. Auf den letzten Umstand lässt sich eine früher von mir empfohlene Darstellungsmethode gründen, darin bestehend, dass man die Sarsaparillwurzel mit Wasser von 60° auszieht. Das Parillin löst sich bei 25° in 25 Theilen Alkohol von 0,814 spec. Gew., weit reichlicher in kochendem Weingeist; aus letzterer Lösung schiessen beim Erkalten Krystalle an. Das Parillin löst sich in warmem Chloroform zu einer zähen Flüssigkeit, welche sich nicht filtriren lässt und beim Verdunsten niemals Krystalle, sondern nur einen amorphen Firniss liefert, der in heissem Weingeist gelöst, leicht wieder Krystalle gibt.

Ich habe zwar nie mehr als einige wenige Gramme Parillin in Händen gehabt, aber auch nicht im geringsten die Niesen erregende Wirkung daran bemerkt, welche dem Saponin aus Quillaja, Cyclamen und andern Quellen zukommt. Auch schmeckt das feste Parillin nicht kratzend; man muss schon einige C.C. wässriger Lösung geniessen, selbst wenn sie reichhaltig ist, um des kratzenden Geschmacks inne zu werden, den ja eine Abkochung der Wurzel entschieden darbietet. Weingeistige Lösungen schmecken stärker kratzend, doch immerhin unvergleichlich weniger stark als Saponinlösungen; ich konnte nach dem Genusse solcher Parillinlösungen keinerlei Wirkung an mir beobachten.

Weingeistige Parillinlösung zeigt kein Drehungsvermögen und keine Wirkung auf Lackmuspapier.

Mit concentrirter Schwefelsäure gibt das Parillin eine rein gelbe Auflösung, welche z. B. in einer flachen Glasschale von den Rändern her allmählig in die schönste kirschrothe Farbe übergeht, was auf Wasseranziehung beruht. Je langsamer die Schwefelsäurelösung Wasser aufnimmt, desto schöner tritt die rothe Farbe auf und desto länger hält sie sich, doch immerhin nur während einiger Tage. Mit Schwefelsäure von ungefähr 10 Proc. färbt sich das Parillin in der Wärme grünlich, dann im Wasserbade allmählig schön roth, schliesslich braun. Phosphorsäure wirkt ähnlich, färbt jedoch mehr gelbgrün. Durch Zusatz von Salpetersäure, von Nitraten oder von Brom zu der Schwefelsäurelösung des Parillins werden

keine besondern Färbungen hervorgerufen. Zinnchlorürlösung ertheilt nur seines Wassergehaltes wegen der gelben Schwefelsäurelösung rothe Farbe.

Wässerige Parillinlösung gibt mit weingeistigem, nicht mit wässerigem Bleizucker einen im Ueberschusse des Bleisalzes oder des Weingeistes wieder löslichen Niederschlag. Auch durch Bleiessig und durch Gerbsäure wird die Parillinlösung gefällt. Mit alkalischem Kupfertartrat gemischte Parillinlösung bewirkt in der Kälte selbst nach mehreren Tagen keine Ausscheidung von Kupferoxydul, wohl aber bei 80° bis 90° in wenigen Stunden. Hingegen vermag das Parillin selbst in der Siedhitze und längerer Einwirkung bei Wasserbadtemperatur in einer Auflösung von Wismuttartrat in Aetzlauge keine Ausscheidung von Wismutmetall herbeizuführen. Löst man ein wenig Quecksilberjodid in heisser Natriumbicarbonatlösung,*) so tritt nach Zusatz von Traubenzucker und einmaligem Aufkochen sofort Reduction des Jodids zu Metall ein; das Parillin aber wirkt auch in diesem Falle nicht wie Traubenzucker.

In kaustischer Lauge ist das Parillin weniger löslich als in Wasser; wird es mit alkalischem Kupfertartrat einen Augenblick gekocht, so tritt keine Reduction ein, auch nicht wenn das Parillin zuvor mit Aetznatron anhaltend gekocht worden war. Wird hingegen das Parillin mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht und das Filtrat neutralisirt, so wird in der Kälte nach kurzer Zeit und in gelindeste Wärme alsbald reichlich Kupferoxydul ausgeschieden, wenn man Kupfertartrat zusetzt.

Nach diesen Beobachtungen steht allerdings fest, dass das Parillin ein Glykosid ist. Ich erwärmte nun 4,367 bei

*) Uebergiesst man eine kleine Menge Quecksilberjodid mit dieser Flüssigkeit und erwärmt zum Sieden, so entsteht eine farblose Lösung, welche in der Kälte wieder Jodid, zunächst von gelber Farbe, fallen lässt. Bei Gegenwart von Rohrzucker und Gummi tritt keine Veränderung ein, wohl aber Reduction zu Jodür und Metall, sobald Traubenzucker vorhanden ist. Diese Reaction ist weniger empfindlich als die Trommer'sche mit alkalischem Kupfertartrat.

100⁰ getrocknetes Parillin mit 50 C. C. Schwefelsäure vor 10 Proc. Gehalt an SO^4H^2 im Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers während eines Tages und überzeugte mich durch andere Versuche, dass die Spaltung hierbei vollständig durchgeführt wird. Es bildet sich ein flockiges Spaltungsproduct,*) welches ich Parigenin nennen will, das in kochendem Wasser vollkommen unlöslich ist, daher leicht von der Flüssigkeit, in welcher es entstanden, getrennt und ausgewaschen werden kann. Diese selbst neutralisirte ich mit Baryumcarbonat und erhielt durch Eindampfen des Filtrates einen braunen Syrup, der bei 100⁰ getrocknet, bis keine weitere Gewichtsabnahme mehr eintrat, g. 1,686 wog. Derselbe schmeckte deutlich süß und veranlasste nach kurzer Zeit in der Winterkälte die Ausscheidung von Kupferoxydul aus alkalischem Kupfertartrat. Weinsaures Wismut in Kali gelöst und mit dem Syrup im Wasserbade erwärmt, wurde reducirt. Ebenso wirkte der Syrup, als ich ihn mit einer heissen Lösung von Quecksilberjodid in Natriumbicarbonat zusammenbrachte. So unzweifelhaft hierdurch Zucker neben dem Parigenin nachgewiesen ist, so hätte ich noch gewünscht, das Drehungsvermögen des erstern festzustellen, aber es gelang in keiner Weise, den Syrup hinreichend zu entfärben. Wenn nicht grosse Sorgfalt auf die Reinigung des Parillins verwendet wird, bevor man es spaltet, so bleibt ihm leicht Kochsalz beigemengt, welches dann in unliebsamer Weise im Syrup auskrystallisirt. Nachdem ein derartiger Syrup durch öfteres Auflösen des Zuckers in Weingeist von Kochsalz befreit war, zeigten sich nach Jahresfrist in demselben einige wenige ansehnliche, farblose, harte Rhomboëder, die sich nach dem Abwaschen mit wenig Weingeist unter Ausstossung von Caramelgeruch vollständig verbrennen liessen. Demnach ist der aus Parillin abgespaltene Zucker doch wohl wenigstens zum Theil krystallisationsfähig.

Bei der Zersetzung des Parillins mit verdünnten Mineralsäuren nimmt die Flüssigkeit, wie zuerst Klunge beobachtet

*) Gallertig wie in Gmelin, Organ. Ch. IV. 1040, nach Thubeuf und Walz angeführt, kann ich es nicht nennen.

hat, starke grüne Fluorescenz an, welche noch weit deutlicher eintritt, wenn Parillin in alkoholhaltigem Chloroform durch trockenes Chlorwasserstoffgas zersetzt wird. Diese Flüssigkeit ist anfangs vollkommen farblos und erwärmt sich nicht, nach kurzer Zeit aber nimmt sie plötzlich eine im durchfallenden Lichte braune, im auffallenden Lichte stark grüne Farbe an. Setzt man Wasser zu, verjagt Alkohol und Chloroform, so erhält man Flocken von Parigenin und wenn das Filtrat mit Bleioxydhydrat eingedampft wird, um die Salzsäure zu binden, so zeigt sich die vom Chlorblei getrennte Flüssigkeit zuckerhaltig, in sofern sie alkalisches Kupfertartrat in der Kälte und weinsaures Wismut in alkalischer Lösung in gelinder Wärme zu reduciren vermag. Wie alle Fluorescenzerscheinungen, so geht auch die bei der Zersetzung des Parillins auftretende sehr weit; eine unwägbare Menge desselben mit einigen C.C. concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, gibt eine Flüssigkeit, welche mit 100 C.C. der Säure verdünnt werden kann, ohne die grüne Fluorescenz zu verlieren, was aber bei Verdünnung mit Wasser sofort geschieht. Auch nach Sättigung mit Ammoniak nimmt diese Flüssigkeit alsdann nicht wieder den grünen Schein an. In diesem Verhalten und den schon früher hervorgehobenen Färbungen, welche das Parillin in der Kälte mit wenig Schwefelsäure zeigt, liegen die besten Mittel zur Erkennung desselben, die ich aufzufinden vermochte. Es ist merkwürdig, dass das unten zu erwähnende Saponin der Digitalis, Schmiedeberg's Digitonin, ebenfalls jene Fluorescenzerscheinungen zeigt, nicht aber das Cy-clamin.

Die bis jetzt vorliegenden Analysen des Parillins (Smilacins) sind in Gmelin's Handbuch der organischen Chemie IV. 1039 zusammengestellt,*) nämlich:

*) Für Poggiale's Analysen finde ich andere Zahlen in seiner Originalarbeit in Journ. de Pharm. 20 (1834) 560, welche ich hier statt der von Gmelin mitgetheilten aufnehme, ohne sie mit Rücksicht auf das jetzige Atomgewicht des Kohlenstoffes umzurechnen.

	O. Henry bei 100° getrocknet	Petersen (1835; im Mittel) bei 100°	Poggiale 1834 (Mittel aus 9 Analysen) bei 120° getrocknet
C	62,8	62,8	62,3
H	9,8	9,4	8,7
O	27,4	27,8	29,0.
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0.

Hiermit stimmten genügend zwei Analysen von Klunge, ausgeführt mit Parillin, das er selbst dargestellt hatte; er fand nämlich in bei 120° getrockneter Substanz:

	(1)	(2)
C	62,81	63,41
H	8,82	8,95.

Das von Klunge analysirte Parillin war nach einer von mir angegebenen Methode dargestellt worden, die ich jetzt nicht mehr für empfehlenswerth halte. Sie beruhte darauf, den mit Wasser von 60° dargestellten Auszug zur Syrupconsistenz einzudampfen und mit Weingeist zu erwärmen, um das Parillin in letztern überzuführen. Ich vermuthe, dass sich in dieser Weise etwas Parigenin bilden und beismischen möchte, wenigstens ist es auffallend, dass die Analysen von später nach der zu Anfang dieses Aufsatzes beschriebenen Methode gewonnenem Parillin weniger Kohlenstoff ergaben; z. B.

	(3)	(4)	(5)	(6) Mittel
C	60,78	59,57	60,89	60,4
H	8,94	8,90	9,22	9,0.

Das zu den Analysen 3, 4 und 5 verwendete Parillin musste frei von Parigenin sein, da ich die aus Weingeist krystallisirte Substanz in warmem Wasser löste, von welchem das Parigenin nicht aufgenommen wird, und aus dem Filtrate durch Weingeist wieder ausfällte. Noch geringern Kohlenstoffgehalt ergaben einige andere Analysen von Parillin, das nicht von derselben Darstellung herrührte, nämlich:

	(7)	(8)	(9)
C	57,66	56,80	56,4
H	—	8,27	8,3

Bei No. 8 blieb etwas Asche zurück.

Während die Analysen 1 und 2 mit denjenigen der frühern Forscher übereinstimmen, weichen die andern beträchtlich ab, was wie ich glaube in grösserer Reinheit meiner Präparate seinen Grund hat. Die Analysen 7 bis 9 bringen das Parillin in auffallender Weise dem Saponin näher, welches Rochleder, Schwarz und von Payr *) aus der levantischen, irriger Weise von *Gypsophila Struthium* **) abgeleiteten, Seifenwurzel dargestellt haben. Diesem Saponin kommt die Formel



zu, welche in Procenten verlangt:

		(10)
64 C	768	53,0
106 H	106	7,3
36 O	576	39,7
	<hr/> 1450	<hr/> 100,0.

Wird diese Formel $\text{C}^{32} \text{H}^{53} \text{O}^{18}$ geschrieben, so erscheint die Formel $\text{C}^{31} \text{H}^{51} \text{O}^{18}$ als nächstes unteres Glied einer homologen Reihe von Saponinen. Vielleicht gehört das Saponin hierher, welches Schmiedeberg ***) in dem käuflichen Digitalin gefunden und Digitonin genannt hat; allerdings gibt er demselben die Formel $\text{C}^{31} \text{H}^{52} \text{O}^{17}$. Sollte es wirklich eine homologe Reihe von Saponinen geben, so würde als achttes Glied aufwärts nach dem Rochleder'schen Saponin die Verbindung $\text{C}^{32} \text{H}^{53} \text{O}^{18} + 8(\text{CH}_2) = \text{C}^{40} \text{H}^{69} \text{O}^{18}$ folgen.

*) Kopp-Will'scher Jahresbericht der Chemie 1862. 437.

**) Vergl. Arch. d. Pharm. 205 (1874) 52. — Ob die Wurzel mit mehr Recht dem *Glossostemon Brugieri* Desfontaines, Familie der Geraniaceae oder Büttneriaceae, zugeschrieben werden darf, welches Haussknecht mir als mögliche Stammpflanze nannte, kann ich nicht entscheiden.

***) Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie III. (1874) 16; Auszug in Buchner's Repertorium für Pharmacie 24 (1875) 91.

		(11)
40 C	480	57,3
69 H	69	8,2
18 O	288	34,5
<hr/>		<hr/>
837		100,0.

Die Analysen 7 bis 9 passen nicht übel zu dieser Formel, während No. 6 zu einem Saponin $C^{32}H^{53}O^{18} + 16(CH^2)$ führen könnte:

		(12)
48 C	576	60,7
85 H	85	9,0
18 O	288	30,3
<hr/>		<hr/>
949		100,0.

Mit der zunehmenden Zahl der Kohlenstoffatome nimmt die Sicherheit dieser Berechnungen ab; möge nun die Verbindung 11 oder 12 das reinste „Saponin“ der Sarsaparille darstellen oder beide darin vorkommen, so ist doch unleugbar jedenfalls die Thatsache, dass das Parallin einer jener Körper ist, welche vermuthlich in noch grösserer Manigfaltigkeit, als bis jetzt erkannt ist, die Classe der Saponine bilden.

Rochleder hat später*) für das Saponin die Formel $C^{32}H^{54}O^{18}$ vorgezogen, welche mit der Spaltung desselben besser im Einklange steht. Die Analyse freilich kann darüber nicht entscheiden, ob diese Formel mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat, oder die unter No. 10 berechnete, da die Zahlen sich durch einen Zuwachs von H oder H^2 nur wenig ändern:

		(13)
32 C	384	52,9
54 H	54	7,4
18 O	288	39,7
<hr/>		<hr/>
726		100,0.

Bei Zugrundelegung dieser Formel würde sich vielleicht Schmiedeberg's Digitonin als nächstes oberes Glied anreihen lassen:

*) Will's Jahresbericht 1867. 748.

c) 0,1959 g. gaben 0,5494 Wasser und 0,1885 Kohlensäure.

Hieraus folgt

für a) Wasserstoff 10,89 und Kohlenstoff 75,19

- b) - 11,00 - - 74,93

- c) - 10,69 - - 76,49

oder im Mittel:

(16)

C 75,5

H 10,9

O 13,6.

Parigenin, welches nicht mit kochendem Wasser vollständig ausgewaschen wird, gibt weniger Kohlenstoff; man muss das Auskochen fortsetzen, bis das Wasser nach dem Erkalten keine Spur von Trübung oder Opalescenz mehr zeigt.

Sollten Parigenin und Sapogenin homolog sein in der Art, dass ersteres z. B. als das nächste Glied einer Reihe aufzufassen wäre, so ergäbe sich dafür die Formel $C^{15}H^{24}O^2$ oder verdoppelt $C^{30}H^{48}O^4$.

(17)

30 C 360 76,3

48 H 48 10,1

4 O 64 13,6

472.

Das von Mutschler*) dargestellte Cyclamiretin ist mit Parigenin und Sapogenin sehr nahe verwandt, merkwürdigerweise aber amorph und in Aether löslich. Mutschler fand es zusammengesetzt aus:

		Rechnung:	Analyse:
15 C	180	76,9	76,4
22 H	22	9,4	9,8
2 O	32	13,7	—
	<hr/> 234	<hr/> 100,0.	

In Betreff des Geschmacks und der Niesen erregenden Wirkung verhält sich das Cyclamin, wie Mutschler angibt,

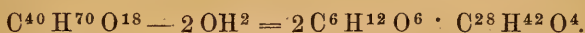
*) Ann. der Chemie 185 (1877) 218.

dem Saponin gleich, verschieden von dem weit mildern Parillin. Der Güte meines Dr. Freundes Perrenoud in Bern verdanke ich von ihm dargestelltes Cyclamin, welches mich in Stand setzt, diese Verschiedenheit zu bestätigen. Ausserdem gibt es mit concentrirter Schwefelsäure eine violette nicht fluorescirende Lösung.

In Betreff der Spaltung, aus welcher das Parigenin hervorgeht, bin ich nicht zu befriedigenden Zahlen gelangt. Sie liesse sich möglicherweise auf Grund der Formel $C^{28}H^{42}O^4$ erklären; diese gibt procentisch:

	(18)	
28 C	336	76,0
42 H	42	9,6
4 O	64	14,4
	<hr/> 342	<hr/> 100,0

und die Spaltung würde nach folgender Gleichung erfolgen können:



Parillin.

Parigenin.

(Formel 11).

Aber ein Austritt von OH^2 bei diesem Vorgange ist kaum wahrscheinlich, auch verlangt z. B. Rochleder's Gleichung für die Zersetzung seines Saponins weit mehr Zucker, was auch neuerdings durch Christophsohn*) bestätigt worden ist.

Bei aller Aehnlichkeit des Parillins und Parigenins mit dem Saponin und Sapogenin einerseits und Cyclamin, Cyclamiretin anderseits scheinen Verschiedenheiten in dem Aufbau dieser Körper obzuwalten, deren Aufklärung erst durch ein allseitiges Studium der Saponine herbeigeführt werden kann. Es lag mir zunächst daran, zu bestätigen, dass der eigenthümliche krystallisirbare Körper der Sarsaparilla zuverlässig ein Glykosid ist und in die Classe der Saponine gehört. Parillin und Parigenin so wie Cyclamin und Senegin

*) Archiv. der Pharm. 206 (1875) 493.

stehen dem Saponin und Sapogenin, die man sich aus billigerem Materiale wie z. B. aus der Quillaja leicht verschaffen kann, so nahe, dass es sich unbedingt empfiehlt, das hieraus zu gewinnende Saponin erst genauer zu erforschen, um Aufschluss über die Constitution dieser ganzen noch so räthselhaften Gruppe zu gewinnen. Ich möchte schliesslich noch andeuten, dass das Parigenin, nicht das Parillin, durch Chloracetyl lebhaft angegriffen wird, was vielleicht als Ausgangspunkt zur Erforschung der Constitution dieser Körper dienen kann. Dagegen habe ich durch Eintragen des Parillins in schmelzendes Natriumhydroxyd, Auflösung der Schmelze in Wasser, Sättigung mit Säure und Ausschütteln mit Aether kein Resultat erhalten, das z. B. irgend eine Zusammengehörigkeit des Parillins mit aromatischen Körpern verrathen hätte; es wird nur sehr schwer von schmelzendem Alkali angegriffen.

Hiermit steht auch wieder in bestem Einklange, dass Mutschler das Cyclamiretin durch schmelzendes Kalihydrat schwer angreifbar und dabei nur Fettsäuren auftretend fand. Der gleichzeitig beobachtete krystallisirbare Körper war vielleicht eben nur die krystallisirbare Form des Cyclamiretins. Auch die Behandlung des letztern mit Salpetersäure ergab keine Resultate, welche für die Verwandtschaft des Cyclamins mit Körpern aus dem Gebiete der aromatischen Substanzen sprächen. Es dürften also wohl ganz allgemein die „Saponine“ aus diesem Gebiete zu verweisen sein. —

B. Monatsbericht.

Alkoholometer.

Salleron macht durch seine Versuche klar, dass es nicht richtig ist, wenn man annimmt, dass der Siedepunkt spirituöser Flüssigkeit nicht modificirt werde dadurch, dass feste Körper in der Flüssigkeit gelöst sind. Vielmehr geht aus seinen, mit dem auf diesem Principe beruhenden Ebullioskop angestellten, Beobachtungen hervor, dass bei der Anwendung dieses Apparates zur Bestimmung des Weingeistgehaltes im Wein nicht ganz zuverlässige Resultate erzielt werden. Als Schattenseiten des Apparates hebt Salleron besonders hervor: Dass die Grundlage zu seiner Graduirung unbekannt sei, indem die Scala nicht genau mit den Kochtemperaturen von Gemischen aus reinem Wasser und Weingeist übereinstimmen. Alsdann finde keine genaue Correction der Atmosphärendruckschwankungen statt. Aufgelöste feste Körper, wie Salze, Zucker, Weinstein, Gummi etc. erniedrigen die Kochtemperatur erheblich, es erscheint mithin dann ein zu untersuchender Wein stärker, als er in der That ist. Enthält die spirituöse Flüssigkeit Essigsäure, so wird der Siedepunkt nach oben gerückt, was die Untersuchung von Weinen, bei denen Essiggärung begonnen hat, ausschliesst. Ferner will Salleron nichts wissen von der Anwendung des Thermometers als wesentlichem Theil eines Apparates zu derartigen Bestimmungen, indem es von dem Willen des Laboranten ganz unabhängigen Molecularveränderungen, die man nicht in Rechnung bringen könne, unterworfen sei.

Salleron hat gefunden, dass der Alkoholgehalt eines Weines in der Regel zu gross gefunden wird und hält die Methode der Destillation für den genannten Zweck bis heute noch für die einzig genaue. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. IV. Série. Tome XXIV. p. 33.*) Dr. E. H.

Graduirte Aräometer nach specifischem Gewicht als Ersatz der allgemeinen Aräometer.

Fleischer empfiehlt für die verschiedenen Aräometer nach Beaumé, Beck u. A. die sich in der Praxis hauptsächlich

durch ihre leicht ablesbaren Zahlen erhalten, aber doch nur durch complicirtere Rechnung auf das specifische Gewicht zu bringen sind, ebenfalls nach Graden eingetheilte Aräometer, die er Densimeter, Dichtigkeitsmesser, nennt. Er theilt sie in zwei Hauptklassen, für leichtere und für schwerere Flüssigkeiten als Wasser. Bei den ersteren bezeichnet 0^0 das specifische Gewicht des Wassers, als 1,000.

Man hat sich also nur vor die abgelesenen Grade ein Komma mit einer 1 gesetzt zu denken, um das specifische Gewicht der untersuchten Flüssigkeit kennen zu lernen. $19^0 = 1,190$ spec. Gew., $28\frac{1}{4}^0 = 1,2825$ spec. Gew. Bei leichteren Flüssigkeiten als Wasser setzt man natürlich vor die Gradangabe eine Null, 95^0 bezeichnen hier 0,9500 spec. Gew. (*Dingl. Polyt. Journal. Band 222. Heft 2. 1876.*)
G.

Alkoholometrie.

Nachdem die Pariser Academie die Bestimmung des Alkoholgehaltes von Weinen und anderen spirituösen Flüssigkeiten mit Hülfe des von Vidal-Malligand construirten Ebullioscopes, also nach dem Siedepunkte, für die beste Methode erklärt und dem Erfinder eine Anerkennung votirt hatte, zeigt nun Maumené, dass das alte Gay-Lussac'sche Verfahren, die Destillation und Bestimmung des specifischen Gewichtes des Destillates unter Umständen doch bessere Resultate liefere, ohne desshalb viel umständlicher zu sein. Eine frühere Fehlerquelle dieser Methode, nemlich die Anwesenheit von Kohlensäure und anderen flüchtigen Säuren im Destillate und die hierdurch bedingte Beeinflussung des specifischen Gewichtes desselben, beseitigt Maumené durch einen Zusatz von Aetznatron bis zur deutlichen Alkalinität vor der Destillation. Zeigt sich das Destillat dabei mit flüchtigen Basen, Ammoniak etc., vermengt, also das specifische Gewicht aus diesem Grunde wieder alterirt, so wird mit einer nicht flüchtigen Säure angesäuert, nachdem das Destillat durch Wasserzusatz auf das Volumen der ursprünglich verwendeten spirituösen Flüssigkeit gebracht und wieder destillirt, wobei jeweils die Hälfte abdestillirt und deren specifisches Gewicht dann bestimmt wird. (*Annales de Chimie et de Physique. 5. Série. Tome IX. p. 486.*)
Dr. G. V.

Alkoholische Gährung.

Bei Gährungsversuchen, die Alb. Fitz anstellte, indem er *Mucor racemosus* als Ferment verwandte, erhielt er folgende Resultate:

Mucor racemosus wächst in einer Lösung von Milchsucker, vermag ihn aber nicht in Gährung zu versetzen. Der invertirte Milchsucker vergährt leicht. Der Pilz vermag aber den Milchsucker nicht zu invertiren.

Inulin wird von *M. racemosus* nicht in Gährung versetzt, dagegen die daraus bereitete Levulose.

Der Alkoholgehalt erreicht für *M. racemosus* bei 25 bis 30° nach 6 Wochen 2,5 Gewichtsprocente, für *M. Mucedo* bei 30° nach 7 Wochen 0,8 Gewichtsprocent. (*Ber. d. d. chem. Ges. IX, 1352.*) C. J.

Zur Gährungsfrage.

Aus Veröffentlichungen von Pasteur einerseits und Frémy andererseits geht soviel hervor, dass der alte Streit über die Entstehung der Hefezellen zwischen den beiden Kämpfen noch nicht beendet ist, sondern mit neuem Rüstzeug weiter geführt wird. Frémy versichert, experimentell eine intracelluläre Bildung von Alkoholferment im Fruchtfleisch der Kirschen nachgewiesen zu haben, während Pasteur's Anhänger bei controlirenden Versuchen zu negativen Resultaten gelangt sind und daher die Annahme des Transports der Gährungspilzkeime durch die Luft für unerschüttert halten. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXIV. pag. 199 u. 202.*) Dr. G. V.

Wasser von Otterndorf

Die Wässer der Umgebung von Otterndorf hat Apotheker Pellens daselbst einer chemischen Untersuchung unterworfen, die besonders dadurch ein Interesse bietet, als es Wasser aus den nahe der Nordsee gelegenen Niederungen betrifft. Pellens erhielt folgende Resultate:

Laufende No.	Bezeichnung des Wassers.	Datum der Füllung.	Temperatur nach Celsius.	Härte-Grade.	100,000 Theile		
					Verdampfungs- rückstand bei 150° C. getrocknet.	CaO	Mg
1	Rathhausbrunnen, öffentlicher Pumpbrunnen.	30. Mai 1876.	9°	32,0	155,01	20,15	8,
2	Städtischer öffentlicher Pumpbrun- nen bei der Kirche.	30. Mai 1876.	9,5°	38,9	211,41	22,73	11,
3	Pumpbrunnen zur Wohnung des Hrn. Kreishauptmann Hesse.	26. Juni 1876.	10,3°	48,6	197,01	31,81	12,
4	Pumpbrunnen zum Amtsgericht.	5. Juli 1876.	8°	31,0	81,02	25,40	4,
5	Ziehbrunnen des Ayecke'schen Insti- tuts in Oster-Ende-Otterndorf.	1. Sept. 1876.	9°	42,8	137,10	30,11	9,
6	Pumpbrunnen zur Apotheke gehörend.	17. Mai 1876. 7. Sept. 1876.	8,3° 9°	82,9 61,2	235,12 217,13	66,33 45,97	11, 10,
7	Ziehbrunnen zum Hause des Hrn. Senator Schultze.	5. Juli 1876.	8,5°	22,3	111,05	20,06	1,
8	Ziehbrunnen zum Hause des Hrn. Senator Hergeröder.	1. Sept. 1876.	9°	33,8	133,01	20,30	9,
9	Pumpbrunnen zum Hause des Hrn. Amtssecretair Wettwer.	26. Juni 1876.	9,5°	28,9	101,03	19,04	7,
10	Ziehbrunnen zum Hause des Hrn. Kaufmann Niebuhr.	1. Sept. 1876.	12°	25,2	46,00	19,71	3,9
11	Ziehbrunnen zum Hause des Hrn. Präsidenten Behrens.	1. Sept. 1876.	11°	45,1	142,01	31,02	10,1
12	Ziehbrunnen zum Hause des Hrn. Kreisphysicus Dr. med. Staffhorst.	5. Juli 1876.	9°	42,0	173,01	31,83	7,3

Wasser enthalten an						Färbung des Was- sers er- scheint in einer 10 Ctm. hohen Schicht	Bemerkungen.
SO ³	Cl	N ² O ⁵	N ² O ³	NH ³	Organische Substanz.		
2,93	28,51	12,91	Spur	4,312	24,00	stark gelb	Verdampfungsrückst. war braun. Wasser hat einen faulen Ge- ruch und trübt sich nach einiger Zeit.
4,61	42,41	24,71	Spur	3,427	30,06	stark gelb	Verdampfungsrückstand braun. Wasser riecht faul und trübt sich bald.
9,81	19,52	21,32	—	—	14,57	gelblich	Brunnen liegt in der Nähe einer Schlächtere. Verdampfungs- rückstand bräunlich weiss.
9,21	9,76	0,72	—	—	5,38	farblos	Verdampfungsrückstand weiss. Tiefer schöner Brunnen mit hölzerner Pumpe.
20,10	26,62	Spur	—	—	4,00	farblos	Verdampfungsrückstand war weiss.
11,01	43,15	16,70	—	—	25,10	stark gelb	Brunnen ist vom Wittmack'schen Institut inficirt. Wasser wird nur zum Spülen benutzt.
36,32	36,32	13,23	—	—	19,23	gelblich	
13,17	17,75	Spur	Spur	4,735	29,36	stark gelb	Verdampfungsrückstand bräun- lich. Brunnen ist ohne Zweifel mit Jauche inficirt und hat Zufluss von Regenwasser.
14,71	15,95	Spur	—	—	7,01	farblos	Verdampfungsrückstand weiss. Brunnen hat zuweilen Zufluss von Regenwasser.
20,11	8,87	2,11	Spur	—	10,55	fast farblos	Verdampfungsrückstand weiss. Brunnen hat Regenwasser- Zuleitung.
13,12	7,17	2,73	—	—	5,05	gelblich	Verdampfungsrückstand weiss. Brunnen hat Regenwasser- Zufluss.
17,63	12,427	10,32	Spur	—	8,81	gelblich	Verdampfungsrückstand bräun- lich.
35,30	24,85	8,73	Spur	—	14,00	gelblich	Abdampfrückstand bräunlich weiss.

Laufende No.	Bezeichnung des Wassers.	Datum der Füllung.	Temperatur nach Celsius.	Härte - Grade.	100,000 Theile		
					Verdampfungs- rückstand bei 150° C. getrocknet.	CaO	MgO
13	Ziehbrunnen zum Hause des Hrn. Steuereinnnehmer Wicht.	1. Sept. 1876.	10°	27,3	109,10	24,91	1,5
14	Pumpbrunnen in der Scheune zum Hôtel zur Sonne.	15. Aug. 1876.	9,5°	63,9	219,01	41,91	15,5
15	Ziehbrunnen zum Hôtel „Im wilden Mann.“	5. Juli 1876.	9°	68,5	267,23	46,13	16,0
16	Pumpbrunnen zum Hause des Hrn. Schmiedemeister Sielken.	1. Sept. 1876.	10°	44,2	115,21	30,70	9,5
17	Ziehbrunnen zum Hause der Frau Cantorin Pöpke.	15. Aug. 1876.	10°	50,7	187,10	34,91	11,3
18	Medemwasser an der Eschweide geschöpft in der Mitte des Stromes.	4. Sept. 1876.	15°	84,1	190,15	69,72	10,3
19	Medemwasser zwischen Hrn. Lep- per's Lohgerberei und der Papier- fabrik in der Mitte des Stromes geschöpft.	4. Sept. 1876.	15,5°	103,14	271,90	87,53	11,
20	Pumpbrunnen des Hrn. Schmiede- meister Rinkhof im Nordledaer Campen.	11. Aug. 1876.	9°	2,4	18,01	2,40	Sp
21	Ziehbrunnen beim Hause des Hrn. Gastwirth Bruns in Oster-Wanna.	20. Juni 1876.	8,7°	6,8	98,01	5,04	1,
22	Quelle im Lande des Hrn. Kirch- spielsboten Heuer in Wester-Wanna, in der Nähe des früheren herr- schaftlichen Brunnens.	6. Aug. 1876.	9°	2,1	15,10	2,10	Sp
23	Wasser aus der W.-Wettern bei Steinau.	18. Mai 1876.	14°	16,8	36,03	14,20	1,

Wasser enthalten an						Färbung des Was- sers er- scheint in einer 10 Ctm. hohen Schicht	Bemerkungen.
SO ³	Cl	N ² O ⁵	N ² O ³	NH ³	Organische Substanz.		
0,73	12,931	3,75	Spur	3,157	8,15	fast farblos	Brunnen liegt auf dem alten Pestkirchhof. Verdampfungs- rückstand bräunlich weiss.
0,77	42,63	11,30	0,064	3,97	23,44	stark gelb	Brunnen liegt im Stalle und ist mit Jauche inficirt. Wasser trübt sich nach einigem Ste- hen und riecht faul.
0,12	39,03	10,31	Spur	2,97	19,75	gelblich	Brunnen ist inficirt. Verdam- pfungsrückstand gelb weiss.
2,61	21,71	2,56	—	2,36	17,13	fast farblos	Verdampfungsrückstand gelblich weiss. Brunnen hat Jauche- Zufluss.
7,31	26,62	9,81	—	Spur	9,05	fast farblos	Verdampfungsrückstand weiss- lich.
0,63	110,05	Spur	—	—	18,15	stark gelb	Wasser wurde geschöpft, nach- dem seit 2 Tagen die Schleuse geöffnet und es 14 Tage ge- regnet hatte. Enthält orga- nisierte Substanz und freie Kohlensäure.
1,94	135,90	Spur	—	—	20,26	braungelb	Wasser riecht nach Sumpfgas. Enthält organisierte Substanz und freie Kohlensäure. Der grosse Gehalt an Calcium- chlorid rührt wohl von der Papierfabrik her.
1,43	3,19	—	—	—	5,10	farblos	Verdampfungsrückstand weiss. Wasser wird von Herren Witt & Albers zur Darstellung von Mineralwasser benutzt.
3,92	21,30	—	—	—	9,25	farblos	Verdampfungsrückstand weiss. Brunnen enthält noch Kochsalz von der Reinigung. Wasser enthält freie Kohlensäure.
3,34	3,65	—	—	—	4,75	farblos	Verdampfungsrückstand weiss. Quelle ist nicht eingefasst, sondern liegt frei im Felde.
0,40	Spur	—	—	—	62,01	braungelb	Wasser ist moorig und enthält organisierte Substanz suspend. Enthält freie Kohlensäure.

Aus einem Vergleiche der erhaltenen Resultate, mit den unter den Anhaltspunkten zur Beurtheilung des Wassers angeführten Grenzwerten, geht hervor, dass das Grundwasser Otterndorfs, so wie es die Brunnen liefern, fast gänzlich unbrauchbar ist. Kein einziger der hiesigen Brunnen genügt den Ansprüchen der Grenzzahlen ganz. Leider ist es für unsere Gegend nicht leicht, besseres Wasser an Stelle des schlechten zu erhalten. Durch die local vorhandenen Bodenverhältnisse ist eine enge Grenze gezogen. Es ist nicht möglich, anderes Wasser zu schaffen, als was aus dem mergelhaltigen Boden entspringt.

Eigentliche Quellen haben wir nicht, unsere Brunnen sind bloss Sammelherde für das Grundwasser und allen äusseren Zuflüssen ausgesetzt. Aus diesem Grunde sind Brunnen mit fliessendem Wasser stets den stehenden Brunnen vorzuziehen. Jedenfalls ist es wichtig, von den Brunnen alle äusseren Zuflüsse abzuhalten. Die innere Fassung des Brunnens muss möglichst aus wasserdichtem Materiale bestehen, um die Quelle zu isoliren und das obere, am stärksten inficirte Grundwasser abzuhalten. Alle äusseren Zuflüsse und Verunreinigungen müssen vom Brunnen durch Ableitungscanäle beseitigt werden. So z. B. ist es sehr zu verwerfen, die Brunnen im Winter mit Dünger zu bedecken, wie dies öfter geschieht; es ist dann nicht zu verwundern, wenn das Wasser Ammoniak enthält und faul riecht. Ebenso ist es für unsere Brunnen wichtig, dass sie eine Luftöffnung haben, damit die im Brunnenschachte befindlichen Gase nicht stagniren. Sämmtliche Privatbrunnen haben dies berücksichtigt, nur die städtischen Brunnen machen eine Ausnahme, indem sie keinen Luftschaft haben, weshalb das Wasser auch faul riechende Gase enthält.

Bei einer Reinigung der Brunnen ist das Hineinschütten grosser Mengen Kochsalz in den gereinigten Brunnen vollständig werthlos; tritt eine Besserung des Wassers nachher ein, so ist dies Ursache der Reinigung, nicht des Kochsalzes.

Eine oberflächliche Betrachtung der Untersuchungsergebnisse zeigt die Vorzüge des Geestwassers, wie z. B. des Brunnens Nr. 20 und der Quelle Nr. 22 in der Nähe des früheren Wanaer Gesundbrunnens. Wenn diese Quelle ordentlich isolirt würde, so entspräche sie gewiss den Grenzwerten in jeder Hinsicht und würde vielleicht das beste Wasser der hiesigen Gegend liefern. Schon in alten Zeiten waren die Vorzüge dieses reinen Wassers bekannt. So berichtet z. B. die *Hadeleriologia historica* von 1722: „Zwischen beiden Dör-

fern (Oster- und Wester-Wanna) findet man einen Gesundbrunnen, der vor etwa 25 Jahren entdeckt von einer Person, welche ein ganzes Jahr das Fieber gehabt, und durch einen Trunk dieses Wassers davon befreit wurde, wobei sich jährlich auf Johannis viele Leute einfinden und manche (doch in den ersten Jahren häufiger als jetzt) durch dieses Wassers Geniessung von ihren Gebrechen curirt.“

Wäre es möglich, von der Geest eine Wasserleitung anzulegen, so wäre die Trinkwasserfrage dadurch aufs einfachste und beste gelöst. Aber solche Einrichtungen kosten sehr viel Geld, so dass für unsere Verhältnisse daran wohl nicht zu denken ist. (*Chemische Untersuchungen der Wasser Otterndorfs, von A. Pellens. 1876.*) Rdt.

Analyse des Londoner Wassers,

welches zur Hälfte aus der Themse, gegen $\frac{1}{3}$ aus dem New-River und der Lea und der Rest aus tiefen Brunnen in Kalk abzuleiten ist, machte Henry Letheby.

Es enthielt in einer Gallone nach dem Mittel monatlicher Analysen:

Namen der Wasser- Gesellschaften.	Fester Rück- stand.	Sauerstoff- menge, welche durch organ. Stoffe etc. verlangt wurde.	Stickstoff.		Härte.	
			Als Ni- trate etc.	Als Ammo- niak.	Vor dem Kochen	Nach dem Kochen
Thames Water Cos.	Gran.	Gran.	Gran.		Grad.	Grad.
Grand Junction . . .	19,78	0,084	0,146	0,002	14,9	3,8
West Middlesex. . .	19,32	0,044	0,146	0,000	14,5	3,6
Southwark & Vaux- hall	19,89	0,082	0,151	0,002	14,8	3,8
Chelsea	19,59	0,677	0,142	0,001	14,8	3,8
Lambeth	19,78	0,085	0,150	0,001	14,8	3,8
Andere Gesellschaften						
Kent	28,03	0,007	0,306	0,000	20,9	5,9
New-River	19,06	0,030	0,147	0,000	14,5	3,4
East London . . .	20,70	0,046	0,172	0,001	15,1	3,9

(*The american Chemist. February 1876. No. 68. p. 298.*)
Bl.

Moussirendes Präparat von weinsaurem Natron.

Seit mehreren Jahren hat die moussirende Lösung von weinsaurem Natron langsam Vertrauen gewonnen unter den Aerzten als ein wirksames Abführmittel, das der citrinsauren Magnesia vorzuziehen ist, unter dem Publikum als kühlendes Getränk und angenehmes Abführmittel, unter den Apothekern als ein schönes, beständiges und einträgliches Präparat. Sein Vorzug vor der citrinsauren Magnesia liegt hauptsächlich darin, dass es den Darm nicht schwächt, dass es keinen Stuhlzwang bewirkt und deshalb keine Schmerzen bei vorhandenen Hämorrhoiden, dass es eine Lösung ist, die sich gut hält und keinen Niederschlag bildet oder trübe wird.

Das beständigste Product und die besten Resultate giebt nach Hayhurst die Vorschrift:

Kohlensaures Natron	3,654 Dekag.
Weinsteinsäure in Krystallen .	2,192 -
Citronenöl	3 Tropfen
Einfacher Syrup	4,384 Dekag.
Reines Wasser q. s. zu . . .	13,154 -

Das gepulverte kohlensaure Natron wird mit dem Citronenöl gut verrieben und in der genügenden Menge Wasser gelöst, zur Lösung kommen 1,827 Dekag. Weinsteinsäure, die unter Schütteln gelöst wird. Zur Entfernung etwaiger Verunreinigungen oder durch das Citronenöl verursachter Trübung wird filtrirt. Zu dem Filtrate setzt man den Syrup, schüttelt durch, fügt das noch restirende 0,365 Dekag. Weinsteinsäure hinzu und verkorkt und verbindet die Flasche sogleich, um die Kohlensäure zu erhalten. Der Inhalt der Flasche wird gelegentlich durchgeschüttelt, bis alle Säure gelöst ist. Die gefüllten Flaschen werden an einem kühlen Orte mit dem Kork nach unten aufbewahrt.

Da die gepulverte Weinsteinsäure des Handels gewöhnlich Verunreinigungen enthält, so wird die Säure in Krystallen angewandt, die davon frei sind. Ferner wird dadurch die Reaction langsamer und regelmässiger, so dass man hinlänglich Zeit hat, den Kork vor Entweichen des Gases aufzusetzen.

Dieses Präparat lässt sich selbst in der heissesten Jahreszeit lange unverändert aufbewahren.

Da das kohlensaure Natron des Handels grosse Verschiedenheiten zeigt bezüglich der Reinheit, Efflorescenz

und Gehalt an Krystallwasser, so schlägt Hayhurst die folgende Methode der Reinigung und des Umkrystallisirens vor:

Man löst das gewöhnliche Sodasalz in reinem Wasser, lässt die unlöslichen Verunreinigungen sich absetzen, filtrirt, dampft bis zum Salzhäutchen ein und stellt zum Krystallisiren zwei oder drei Tage bei Seite. Wenn die Mutterlauge hinlänglich rein ist, so kann sie weiter eingedampft und zum Krystallisiren gebracht werden. Die Krystalle werden auf einem Colirtuch in mässig warmem Trockenschranke getrocknet, was Sorgfalt erfordert, da die Krystalle an der Luft leicht effloresciren oder bei zu grosser Hitze leicht schmelzen. Man erhält so schöne, klare, schief rhombische, prismatische Krystalle, die in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Ein kleiner Gehalt von Chlornatrium oder schwefelsaurem Natron beeinträchtigt den medicinischen Werth nicht.

Ein effervescirendes körniges weinsaures Natron kann dargestellt werden, wenn man auf dem Sandbade wasserfreies kohlensaures Natron (3 Theile) mit gepulverter reiner Weinsteinsäure ($4\frac{1}{4}$ Theile) erhitzt. Dies muss in einem Gefässe geschehen, das von der Säure nicht angegriffen wird, unter gutem Umrühren und Abstossen vom Boden, weil das Salz sonst gelb und carbonathaltig wird. Das Salz ist schwach sauer, leicht löslich in Wasser; die Lösung mousirt stark und bildet ein angenehmes Purgirmittel und Kühlgetränk. Das Salz hält sich gut und zieht keine Feuchtigkeit an, wie so manche andere effervescirende körnige Salze es thun.

Als Kühlgetränk nimmt man stündlich einen Esslöffel voll, als gelindes Abführmittel eine halbe Flasche der im Anfange genannten Lösung, als starkes Abführmittel eine ganze Flasche. Das körnige Salz nimmt man Theelöffel- oder Esslöffelweise in Zuckerwasser gelöst.

Da aber das kohlensaure Natron leicht sein Krystallwasser verliert und so seine Zusammensetzung ändert, so benutzt Wilder das doppeltkohlensaure Natron. Er combinirt 1,6078 Hektog. doppeltkohlensaures Natron mit 1,3154 Hektog. Weinsteinsäure in 2 Liter Wasser gelöst. In jede Flasche kommen 4,384 Dekag. Syrup. simpl., 2 bis 3 Tropfen Citronenöl, die Flasche wird mit der Lösung des weinsauren Natrons vollgefüllt, 2,740 g. krystallirte Citronensäure zuge-

setzt und gut verkorkt. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 297 seq. und pag. 284.). R.

Mineralquelle bei Birresborn in der Eifel.

Das vor kurzem von H. Vohl (Ber. chem. Ges. 9,20.) untersuchte Wasser der Birresborner Mineralquelle ist neuerdings auf Ansuchen der „Birresborner Brunnen-Gesellschaft“ auch von R. Fresenius einer eingehenden Untersuchung unterworfen worden. Nach den Resultaten der Untersuchung dieses Altmeisters der Analyse erscheint das Birresborner Mineralwasser als ein an freier Kohlensäure reicher, an Natriumbicarbonat sehr reicher alkalischer Sauerling, welcher durch einen relativ hohen Gehalt an doppelt-kohlensaurer Magnesia und einen mässigen Gehalt an doppelt-kohlensaurem Eisenoxydul ausgezeichnet ist, während bei erheblichem Gehalt an Chlornatrium schwefelsaure Alkalien und kohlensaurer Kalk zurücktreten. Das Wasser dürfte bald sowohl wegen seines erfrischenden und angenehmen Geschmacks als Luxuswasser, wie auch wegen der Art und Menge der in ihm gelösten Bestandtheile als diätetisches Mittel und als Heilmittel grossen Anklang finden. Nachstehende Tabelle giebt eine vergleichende Zusammenstellung der Bestandtheile des Birresborner Wassers mit dem der 3 bekannten alkalischen Sauerlinge des Lahngbietes — Niederselters, Fachingen und Geilnau — und mit dem des Heilbrunnens bei Tönnisstein im Brohlthale und zwar ohne Ausnahme nach Fresenius eigenen Analysen.

Die Zusammenstellung ergibt, dass das Birresborner Wasser an doppeltkohlensaurem Natron das Heilnauer und Selterser Wasser sehr bedeutend, das Heilbrunner um etwas übertrifft und sich dem Fachinger nähert. An doppeltkohlensaurem Kalk steht es den anderen Wässern nach, während es an doppeltkohlensaurer Magnesia die 3 Wasser des Lahngbietes bedeutend übertrifft und sich dem daran ganz besonders reichen Wasser des Heilbrunnens nähert. Im Gehalte an doppeltkohlensaurem Eisenoxydul übertrifft es Selters und Fachingen bedeutend und steht zwischen dem Heilbrunner und Heilnauer Wasser. An freier Kohlensäure übertrifft es Selters und Fachingen und kommt fast dem Heilbrunner gleich.

Bestandtheile in 1000 Gewichtstheilen Wasser.

	Birres- born.	Nieder- selters.	Fachin- gen.	Geil- nau.	Heil- brunn.
Doppelt kohlensaur. Natron . . .	2,85168	1,23661	3,57860	1,06019	2,57546
- Lithion . . .	0,00334	0,00499	0,00724	Spur	0,00622
- Ammon . . .	—	0,00684	0,00197	0,00129	0,00777
- Kalk . . .	0,27298	0,44384	0,62529	0,49045	0,55116
- Baryt . . .	0,00015	0,00020	0,00030	0,00019	0,00008
- Strontian . . .		0,00283	0,00403	Spur	0,00007
- Magnesia . . .	1,09287	0,30810	0,57702	0,36305	1,63697
- Eisenoxydul . . .	0,03511	0,00417	0,00521	0,03830	0,02949
- Manganoxydul . . .	0,00066	0,00070	0,00877	0,00462	0,00043
Borsaures Natron . . .	Spur	Spur	0,00037	Spur	Spur
Schwefelsaures Kali . . .	0,05209	0,04630	0,04785	0,01762	0,09990
- Natron . . .	0,13592	—	—	0,00853	0,14763
Chlorkalium . . .	—	0,01763	0,03976	—	—
Chlornatrium . . .	0,35762	2,33461	0,63197	0,03615	1,41489
Bromnatrium . . .	0,00036	0,00090	0,00024	—	0,00080
Jodnatrium . . .	0,00005	0,00003	0,00009	—	0,00001
Phosphorsaures Natron . . .	0,00022	0,00023	Spur	0,00037	0,00018
Salpetersaures . . .	Spur	0,00611	0,00096	Spur	0,00046
Phosphorsaure Thonerde . . .	Spur	0,00043	Spur	Spur	0,00013
Kieselsäure . . .	0,02453	0,02125	0,02549	0,02474	0,02741
Suspendirte Ockerflockchen . . .	—	0,00156	—	—	—
Summa:	4,82759	4,43736	5,55514	2,04423	6,49816
Kohlensäure, völlig freie . . .	2,33396	2,23542	1,78020	2,78655	2,39334
Stickgas . . .	Geringe	0,00408	Geringe	0,01552	Spur
	Menge		Menge		

(Journ. f. pract. Chem. 14, 61. 1876.).

C. J.

Zur Gährungshemmenden Wirkung der Salicylsäure

bemerkt C. Neubauer zur Widerlegung einer Arbeit von Fleck, der gestützt auf Versuche mit Bierwürze die Neubauer'schen Versuche mit Weingeist anzweifelte, dass die chemische Differenz zwischen Most und Würze die alleinige Ursache der abweichenden Resultate sei. Auch haben Kolbe und von Meyer bereits gefunden, dass die Bierwürze verhältnissmässig grosse Mengen von Salicylsäure schon in der Kälte löst und dass sie unzweifelhaft Stoffe findet, mit denen sie sich chemisch verbindet, wodurch ihre gährungshemmende Wirkung sistirt wird, und endlich, dass ein minimaler Zusatz von Salzsäure, welche selbst die Gährung nicht hemmt, die Salicylsäure in der Würze ebenso zur Wirkung kommen

lässt, wie im Most und in reinem Zuckerwasser. Verfasser belegt seine Aufstellung durch eine grössere Reihe von Versuchen. Dass sich übrigens selbst sehr junge Weine durch Salicylsäure conserviren lassen, beweist folgender Versuch. Ein 1874er Neroberger wurde am 3. Mai filtrirt, auf Flaschen gefüllt und mit 0,02 bis 0,07 g. $C^7H^6O^3$ pro $\frac{3}{4}$ Literflasche versetzt. Eine weitere Flasche erhielt keinen Salicylsäurezusatz. Die Flaschen wurden mit Korkstopfen verschlossen und stehend im Laboratorium aufbewahrt. Schon am 12. Mai war die Flasche ohne Salicylsäure trübe geworden, während die Anderen noch absolut klar waren. Am 23. Juli hatte sich die Trübung in der ersten Flasche stark vermehrt, während sich die übrigen auf der Oberfläche mit einer leichten Decke von *Mycoderma vini* bedeckt hatten, sonst aber klar waren. Diese geringen Zusätze von Salicylsäure waren also nicht im Stande, die Bildung des Kahnpilzes bei stehender Flasche gänzlich zu verhindern. Sämmtliche Weine wurden nun nochmals filtrirt, versiegelt und darauf liegend aufbewahrt. Die Flaschen haben so die heissen Sommertage durchgemacht und waren noch im October vollständig klar, mit Ausnahme der Flasche ohne Salicylsäure, in welcher sich bereits wieder eine starke Trübung gebildet hatte. (*Journ. f. pract. Chem.* 12, 331. 1875.). J. C.

Chemische Winke für practische Verwendungen der Salicylsäure.

Kolbe berichtet, dass Versuche, Fleisch durch Einreiben mit Salicylsäure zu conserviren, keine günstigen Resultate lieferten, bedeutend bessere, wenn man saures Kaliumsulfat und Chlorkalium mit Salicylsäure in heissem Wasser löste und in dieses das Fleisch einige Zeit eintauchte. Doch wird es noch einer grossen Anzahl von Versuchen bedürfen, um endgültig festzustellen, in welchen besten Verhältnissen man Salicylsäure und etwa saures schwefelsaures Kali nebst Chlorkalium anzuwenden hat, um bestimmte Mengen Fleisch damit zu conserviren, wie ferner die zum Aufbewahren resp. Transport des Fleisches bestimmten Fässer zu behandeln sind, um sie möglichst dicht zu erhalten u. s. w.

Mit Dr. v. Meyer stellte Kolbe ferner Versuche an, Brod durch Salicylsäurezusatz vor Schimmelbildung zu bewahren, was im Hinblick auf die grossen Massen von Brod, die im

letzten Kriege weggeworfen werden mussten, von Wichtigkeit ist. Sie blieben bei folgendem Verfahren stehen: Auf ein Kilo fertiges Brod werden 0,4 g. Salicylsäure als Pulver in den Teig geknetet. Die Brode werden noch heiss, wie sie aus dem Ofen kommen, mit einer Lösung von $C^7H^6O^3$, welche ausserdem noch $KHSO^4$ und KCl beigemenget enthielt, bestrichen, und dies nach dem völligen Erkalten wiederholt. Die zum Bestreichen der gebackenen Brode dienende Flüssigkeit wird durch Auflösen von 36 g. Salicylsäure, 72 g. gepulverten sauren schwefelsauren Kalis und 28 g. Chlorkalium in 3 Liter siedendem Wasser bereitet. Kolbe glaubt aus seinen Versuchen schliessen zu dürfen, dass die Salicylsäure in Sommerwärme bei richtiger Anwendung Brod 6 bis 8 Wochen und vielleicht noch länger vor Schimmel und dem Verderben zu bewahren vermag.

Verschiedene Sorten 74er Pfälzer Wein in lose verkorkten und theilweise nur halb gefüllten Flaschen, welche etwa alle 14 Tage geöffnet wurden, unter Zusatz von 0,2 g. $C^7H^6O^3$ aufbewahrt, waren noch nach vier Monaten so klar und ganz so wohlschmeckend, wie zuvor. Salicylsäure fertigen Weinen zu der Zeit in kleinen Mengen hinzugefügt, wo sie am besten schmecken und bleiben sollen, wie sie sind, dürfte demnach geeignet sein, die Weine auf dieser Höhe dauernd zu erhalten. Verfasser erwähnt ferner die günstigen Erfolge, welche bei Behandlung von Diphtheritis-kranken und der an acutem Gelenkrheumatismus Erkrankten mittelst Salicylsäure erzielt wurden und spricht die Ueberzeugung aus, dass von den mannigfachen Verwendungen, die die Salicylsäure gefunden hat und noch finden wird, ihre Anwendung als Heilmittel nicht die unterste Stelle einnimmt. (*Journ. f. pract. Chem.* 13, 106. 1876.). C. J.

Ueber die Phylloxera und die Sulfocarbonate.

Einer sehr umfänglichen Studie von Dumas über die Entwicklungsgeschichte und Bekämpfung der Reblaus entnehmen wir die folgenden Ergebnisse.

Man kennt die Phylloxera: 1) als flügelloses Insekt unter der Erde auf den Wurzeln des Weinstocks festsetzend; 2) unter der Form einer ungeflügelten, sehr beweglichen Larve, welche mitunter auf kurze Strecken an der Oberfläche des Bodens wandert; 3) in geflügeltem Zustand durch Luftströmungen weiter getragen; 4) in dem Legen von Eiern,

besonders von sogenannten Wintereiern begriffen, welche auf Blättern, Schösslingen, Rebholz und vielleicht noch anderwärts abgesetzt werden. Wir sehen also die ungeflügelten Formen an den Wurzeln, die neue Generationen in sich bergenden Wintereier aber an den oberirdischen Organen des Weinstocks haften. Jene ersteren Formen anlangend hat man gefunden:

1) dass das Kaliumsulfocarbonat, von welchem schon mehr wie 20,000 Kg. verwendet wurden, ein schnell wirkendes und zugleich das einzige Insektengift ist, welches mit Sicherheit die an den Wurzeln sitzenden Thiere tödtet und zugleich als kräftiges Düngemittel für den Weinstock selbst dient;

2) dass Natriumsulfocarbonat nur den ersten dieser beiden Vorzüge theilt, also zwar die Phylloxera umbringt, aber zur Wiederbelebung der entkräfteten Pflanze wenig beiträgt;

3) dass das wasserfreie und wenig lösliche Baryumsulfocarbonat sich durch den Widerstand empfiehlt, welchen es der Einwirkung des Sauerstoffs und der Kohlensäure entgegensetzt und in dessen Folge es ein zwar nicht so rasch wirkendes, aber länger wirksam bleibendes Gift für die Phylloxera ist.

Zur Vertilgung der Wintereier hat sich am geeignetsten gezeigt das Bestreichen der Stöcke mit den schweren Oelen des Gastheeres, besonders mit Anthracen. Sowohl die Behandlung der Stöcke mit Anthracen und Theer, als auch diejenige der Wurzeln mit Sulfocarbonaten geschieht am vortheilhaftesten in den Monaten Februar und März.

Könnte man anstatt Auflösungen von Sulfocarbonaten, diese selbst in trockener, pulverförmiger Gestalt im Boden niederlegen, so dass sie bis zum eintretenden Regen unzersetzt im Boden liegen blieben, dann wäre nach dem Dafürhalten aller Rebenbesitzer das Problem der practischen Anwendung dieser Salze als gelöst zu betrachten. Dumas hat in dieser Richtung eine Menge von Versuchen angestellt, indem er Mischungen des für sich zerfliesslichen Kaliumsulfocarbonates mit verschiedenen Stoffen bereitete, so mit gebranntem Kalk, Kalkhydrat, Gyps, Schwerspath, Kreide, Kaolin, Talk, Flussspath, Quarzsand, Thonerde, Kieselguhr, Meersalz, Glaubersalz, extrahirte Farbhölzer und Kohle. Vergebens, stets war unter dem Einfluss der Luft in wenig Tagen aller Schwefelkohlenstoff zersetzt. Am besten widerstand eine in Ziegelform gepresste Mischung des Sulfocarbonats mit gepulverten Oelkuchen, besonders wenn man die fertigen Stücke mit Gelatin- oder Dextrinlösung überzog. (*Annales de Chimie et de Physic.* 5. Série. Tome VII. pag. 5.).

Dr. G. V.

Erfolglosigkeit der Sulfocarbonate gegen die Phylloxera.

Aus dem Sitzungsbericht des „Conseil général de Saône-et-Loire“ geht hervor, dass die von Dumas empfohlenen Sulfocarbonate gegen die Phylloxera nicht von durchgreifender Wirkung sind. Augenscheinlich hört ihre Wirksamkeit zu rasch auf und leider genügt bei der enormen Vermehrungsfähigkeit jener Thiere ein einziges Individuum, um binnen Kurzem jeden Zahlverlust wieder auszugleichen. Ausserdem kommt das Mittel zu theuer, selbst für die lohnendsten Lagen. (*Monit. scientf. Juli 1876. 704.*) C. E.

Vergleichende Untersuchungen über Frauen-, Kuh- und Stutenmilch.

Alex. Languaard führte die vorliegenden Untersuchungen nach dem Muster der Biedert'schen Kuhmilch-Untersuchungen durch und ist zu dem Resultate gekommen, dass die Stutenmilch ein sehr gutes Ersatzmittel für die Frauenmilch wäre, wenn dieselbe in hinreichender Menge frisch und wenn ein gutes haltbares Präparat für nicht zu hohem Preis zu beschaffen wäre. Die Stutenmilch ist stark alkalisch, erst nach mehreren Tagen wird sie sauer und dann fällt das Casein in feinen zarten Flocken aus. Auch beim Zusatz von sehr verdünnten Säuren, sowie mit Alkohol tritt diese Form der Caseingerinnung auf, während ein Ueberschuss von Säure die Coagula löst. Das mit Alkohol gefällte, entfettete und getrocknete Stutencasein stellt wie das Frauencasein ein lockeres gelbliches Pulver und nicht wie das Kuhcasein eine hornartige Masse dar.

Weitere Untersuchungen ergeben, dass Stutencasein wesentlich verschieden ist von Kuhcasein, dass es mit dem Frauencasein zwar nicht identisch ist, in seinem chemischen Verhalten aber demselben nahesteht und dass es fast ebenso schnell verdaut wird, wie das Frauencasein. (*Virchow's Archiv. Bd. 65. Heft 1. Med. chirg. Rundschau. XVII. Jahrg. 1876. pag. 130.*) C. Sch.

Pankreatin.

Um die Frage zu entscheiden, ob sich Pankreatin bei Digestion mit angesäuertem Pepsin zersetze und in Pepton verwandelt werde, stellte sich Scheffer reines Pankreatin in folgender Weise dar: 14 Unzen feingeschnittene Pankreasdrüse vom Rinde wurden mit 1 Quart Wasser, angesäuert mit 1 Drachme Salzsäure, 24 Stunden macerirt, die Flüssigkeit abgessen und die Maceration mit $\frac{1}{2}$ Quart reinem Wasser wiederholt. Beide Flüssigkeiten vermischt und filtrirt wurden mit überschüssigem kohlensaurem Kalk neutral gemacht und wieder filtrirt. Zu dem Filtrat wurde ein gleiches Volum Alkohol von 95% hinzugefügt, welcher einen starken weissen Niederschlag verursachte, der gut mit Alkohol gewaschen und getrocknet das Pankreatin als eine gelbe, durchscheinende, spröde Masse darstellte, die sich in Wasser langsam mit einer Spur Rückstand auflöste. Diese Substanz ist dadurch charakterisirt, dass sie Stärke mit Leichtigkeit in Zucker verwandelt und Fette in Glycerin und Fettsäuren zersetzt. Diese Reactionen treten nicht mehr ein, wenn man das Pankreatin oder die Pankreasflüssigkeit eine kurze Zeit mit angesäuerter Pepsinlösung digerirt hat, womit die obige Frage erledigt ist. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 304. April 1876. p. 844.*)

Wp.

Pankreatin

soll nach Defresne in folgender Weise relativ billig, in grossen Mengen und ausserordentlich wirksam zur Verdauung von Eiweiss, Fetten und Stärke dargestellt werden können. — Zerriebenes Pankreas vom Schafe wird bei einer Temperatur von 45° C, mit Aether digerirt, langsam durch Darüberstreichen eines starken, 40° C. warmen Luftstromes abgedampft; der blassgelbe, pulverige Rückstand wird im Wasser gelöst und daraus das Pankreatin herausgefällt und von der unwirksamen Flüssigkeit abfiltrirt. (*Gaz. hebdom. 1875, 41.* — *Wiener med. Wochenschr. 1876. 3.* — *Med. chirg. Rundschau. XVII. Jahrg. 1876. pag. 204.*)

C. Sch.

Equinsäure.

Unter diesem Namen beschreibt J. Duval eine von der Hippursäure verschiedene Säure, welche er in der Stutenmilch

aufgefunden und in der Weise dargestellt hat, dass der zeriebene Verdunstungsrückstand der Milch mit Aether erschöpft, der Verdunstungsrückstand dieses ätherischen Auszugs aber mit Wasser oder verdünntem Weingeist behandelt und die Masse dann auf ein benetztes Filter gebracht wurde, auf welchem das Fett zurückbleibt, während aus dem Filtrat nach vorhergegangener Concentration nach längerem Stehen Gruppen von mikroskopischen Krystallen sich abscheiden, welche die neue Säure darstellen. Die Equinsäure ist in jedem Verhältniss in Wasser, Weingeist und Aether löslich, dagegen nicht ohne Zersetzung flüchtig. Beim trockenen Erhitzen liefert sie unter theilweiser Verkohlung ein Sublimat von weisser Farbe, salbenartiger Consistenz und saurem Charakter, jedoch verschieden von der Benzoësäure. Die Equinsäure hat einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack und reducirt Silber- und Goldsalze. Sie scheint in der Milch an eine dem Harnstoffe verwandte Basis gebunden zu sein. (*Journal de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXIII. pag. 256.*) Dr. G. V.

Ferment des Harnstoffes.

Musculus vergleicht nach seinen Versuchen das aus ammoniakalischem Urin erhaltene Ferment, welches Harnstoff an der Luft in kohlen-saures Ammoniak zerlegt, mit den löslichen Fermenten, wie Diastase, Speigel und Pankreassaft. Die Eigenschaften der organisirten Fermente konnte er nicht finden.

Die Wirkung der Diastase wird durch Säuren und Alkalien gehemmt und das Ferment selbst zerstört. Ein gleiches Verhalten zeigte das Ferment des Harnstoffes. Die Wärme zerstörte es ebenwohl.

Körper von analoger Zusammensetzung des Harnstoffes, wie Acetamid, Oxamid etc., wurden durch dieses Ferment in Ammoniaksalze nicht übergeführt. Ebenso bleiben Hippursäure, Harnsäure, Kreatin, Guanidin, Dicyamidin in Gegenwart des Fermentes unverändert. Nach einigen Tagen zersetzen sie sich wohl, aber die Zersetzung kann nicht durch das Ferment bedingt sein, indem dieses dann selbst zerstört ist. (*Répertoire de Pharmacie. Mars 1876. p. 163.*) Bl.

Ueber Verbindungen von Sulfoharnstoff mit Metallsalzen

berichtet R. Maly.

Sulfoharnstoff-Zinkchlorür $2(\text{CSN}^2\text{H}^4)\text{ZnCl}^2$ bildet grosse, farblose, glänzende, meist zu halbkugelförmigen Drusen vereinigte Prismen, erhalten durch directes Mischen der Lösungen von Schwefelharnstoff und Chlorzink.

Schwefelharnstoff-Sublimat ebenso erhalten, bildet einen schneeweissen, krystallinischen Niederschlag $2(\text{CSN}^2\text{H}^4).\text{HgCl}^2$, der unter dem Mikroskop aus Nadeln bestehend erscheint.

Schwefelharnstoff-Cadmiumsulfat $2(\text{CSN}^2\text{H}^4).\text{CdSO}^4$, weisse, kurze, dicke Prismen, in Wasser ziemlich leicht löslich.

Schwefelharnstoff-Quecksilberjodid. Eine warme Schwefelharnstofflösung löst HgJ^2 reichlich auf, und beim Erkalten scheiden sich schwach gelb gefärbte, glänzende Nadeln ab, die nicht in Wasser und sauren Flüssigkeiten, aber leicht in Alkohol löslich sind und daraus hübsch krystallisiren. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 172.*) C. J.

Einwirkung des Jods auf Carminsäure und Hämatin.

Wird nach Frebault Cochenilletinctur und Jodkaliumlösung gemischt, so tritt nach einer gewissen Zeit eine Entfärbung der rothen Flüssigkeit ein. Da die Entfärbung nach dem Verf. nur darin stattfindet, wenn Alkalien, Kalk oder ihre Carbonate zugegen sind, so ist es wahrscheinlich, dass die Carminsäure angegriffen und die Verbindung, welche entsteht, eine Säure ist.

Verf. füllte ein Reagenzrohr mit gewöhnlichem Wasser, setzte diesem 5 — 10 Tropfen Cochenilletinctur zu. Die violette rothe Färbung verschwand sofort nach dem Zusatz eines Tropfens Jodtinctur. Wurde anstatt gewöhnlichen Wassers destillirtes Wasser genommen, so fand keine Action statt.

Campechenholzinctur, ebenso Hämatinlösung wurde unter denselben Bedingungen durch Jod entfärbt und glaubt Verf. ein Verfahren zu begründen, um

- 1) den Farbstoff einer Cochenille,
- 2) die Reinheit des Carmins,
- 3) den Hämatin Gehalt des Campechenholzes und
- 4) des Jods volumetrisch zu bestimmen.

(*Répertoire de Pharmacie. No. 5. Mais 1876. p. 134.*)

Bl.

Das Vorkommen eines neuen, das Absorptionsspectrum des Blutes zeigenden Körpers im thierischen Organismus

bemerkte H. Struve. Das Spectrum dieses neuen Körpers stimmt mit dem des Hämoglobins überein, unterscheidet sich aber von demselben dadurch, dass es durch die Einwirkung weder von Schwefelalkalien noch von Säuren den Veränderungen unterworfen ist, wie dasjenige des Blutes. Behandelt man nach Struve Fleisch im Verdrängungsapparate mit Aether, so erhält man einerseits einen mehr oder weniger stark gefärbten Muskelsaft und eine Aetherlösung, die nach der Fleischsorte mehr oder minder gelb gefärbt ist. Bei der Destillation hinterbleibt eine gelbbraune Lösung, welche ein continuirliches Spectrum giebt. Mageres Ochsenfleisch, Schweinefleisch, Schaf-, Hühner- und Lachsfleisch gaben kein Spectrum, während fettes Ochsen- und Kalbfleisch es in deutlichster Weise zeigten. In ziemlich reichlicher Menge liess sich der fragliche Körper sowohl in einer Kalbs- als auch in einer Ochsenleber nachweisen und sogar abscheiden.

Eine weitere ausführliche Untersuchung behält sich Verfasser vor. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 623.*) C. J.

Giftiges Princip im verdorbenen Mais.

Lombroso stellte mit Dupré aus dem verdorbenen Mais eine Tinctur dar, welche der aus gesundem Mais bereiteten nicht ähnlich war. Sie enthielt ein Oel von harziger Beschaffenheit, welches in Alkohol löslich ist. Benzin fällt dieselbe und ist von bitterem Geschmack.

Sie enthielt ferner eine rothe Substanz, welche von Kali gelöst und durch SO^3 getrennt wurde. Sie bildet braunrothe Flocken, welche von Aether gelöst werden. Jod in Jodkalium gelöst, fällt dieselben als röthliche Flocken. Hühner und Frösche sterben davon unter krampfartigen Zuckungen.

Nach Brigatilli soll dieser Stoff ein Princip enthalten, welches dem Strychnin analog ist. Obgleich es nicht krystallisirt erhalten wurde, so sind doch die Reactionen dem Strychnin gleich. Wurde der zur Tinctur gebrauchte Mais mehrmals mit Wasser behandelt, so erhielten die Verf. einen dritten Stoff, dessen Geruch und Geschmack an Ergotin erinnerte.

Frösche, welche deren Einspritzungen erhielten, wurden betäubt und gelähmt. Der Herzschlag verlangsamte sich und der Tod trat ein. (*Répertoire de Pharmacie. Janvier. 1876. No. 2. p. 9.*) Bl.

Verhalten des Zinks in Dampfkesseln.

Dass die Gegenwart von Zink in den Dampfkesseln der Schiffsmaschinen das Eisen der Kesselwandungen sowohl vor allmählicher Zerstörung, als auch vor dem Ansatz kalkiger Incrustationen schützt, hat Lesueur beobachtet und mit einem galvanischen Vorgang zu erklären versucht, wonach das Zink allmählig aufgelöst und ebendadurch das Eisen vor Oxydation bewahrt werde.

Sérmant wurde von einer Dampfschiffahrtsgesellschaft mit näheren Untersuchungen über diesen Gegenstand beauftragt und ihm solches Zink vor der Benutzung, ferner nach längerem Gebrauch und endlich 9 Liter Wasser aus dem Kessel nach einer längeren Fahrt übergeben.

Das Zink enthielt ziemlich viel Blei und Zinn, nebst Spuren von Eisen und Arsen; Zinn und Blei je 2 Procent. In den gebrauchten Zinkstücken waren Zinn und Blei im unveränderten metallischen Zustand geblieben, sämmtliches Zink dagegen, übrigens unter völliger Beibehaltung des ursprünglichen regelmässig krystallinischen Gefüges in ein Gemenge von Zinkoxydul (?) und Zinkoxyd ($\text{Zn}^2\text{O} + \text{ZnO}$) übergegangen, von dem zahlreiche Partikelchen sich auch im Kesselschlamm fanden. Bei der Temperatur von 135° im Kessel hatte offenbar das Zink das Wasser zersetzt. Im Kesselwasser fanden sich nur die gewöhnlichen Bestandtheile des concentrirten Seewassers, aber keine Spur Zink gelöst. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXIII. pag. 19.*). Janv. 1876.). Dr. G. V.

C. Bücherschau.

Erster Unterricht der Pharmaceuten. Erster Theil. Chemisch-pharmaceutischer Unterricht in 103 Lectionen von Dr. Hermann Hager. Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 185 in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin. Verlag von Julius Springer 1877. XV und 594 S.

Die früheren Auflagen dieses Werkes sind so allgemein bekannt und geschätzt, dass es keiner empfehlenden Worte für die vorliegende dritte Auflage bedarf. Der Hauptunterschied gegen die früheren Auflagen besteht darin, dass der Verf. sich in der zweiten Hälfte des Werkes ganz den Ansichten der „modernen Chemie“ anschliesst. Mit ihm wird man einverstanden sein, dass auch speciellere Kenntniss der Binärtheorie erforderlich ist und es billigen, dass die chemischen Processe nach beiden Ansichten erläutert und die Formeln der Binärtheorie durch Cursivschrift kenntlich gemacht sind. Als besondere Vorzüge des Werkes schätze ich die klare Darstellung, welche von vorzüglicher Bedeutung ist, wenn der Principal nicht sehr viel Zeit dem Unterricht der Lehrlinge widmen kann, ferner die Heranziehung von Beispielen aus dem täglichen Leben, um das Verständniss der abgehandelten Gegenstände zu erleichtern; so wird z. B. bei Endosmose und Exosmose bemerkt, dass auf diesem Vorgange die Darstellung von Infusionen, Decocten und Extracten beruht, und beim specifischen Gewichte darauf hingewiesen, dass man auch ohne besondere Apparate mit den gewöhnlichen Waagen diese Ermittlungen vornehmen kann. Wenn als Beispiele für feste Körper die Reichsmünzen gewählt sind, so ist das einerseits ja nur empfehlenswerth, doch hätte ich es für richtiger gehalten, wenn den angeführten Zahlen nicht ideale 20 und 10 Markstücke aus chemisch reinem Golde, sondern, der Wirklichkeit entsprechend, solche aus 9 Th. Gold und 1 Th. Kupfer zu Grunde gelegt wären. Ein 20 Markstück mit dem Bildnisse unseres Kaisers (a) zeigte auf einer Waage für analytische Zwecke ein Gewicht von 7,963 g., verlor in Wasser 0,463 g., so dass sich das spec. Gew. desselben zu 17,20 berechnet. Für ein Hamburgèr 10 Markstück von 3,975 g. betrug der Gewichtsverlust 0,235, woraus sich ein spec. Gew. von nur 16,915 berechnet. Das so niedrige spec. Gew. wird seinen Grund haben zum Theil darin, dass Legirungen ein niederes spec. Gew., als das mittlere der Metalle zeigen, zum Theil wohl in einem Silbergehalte des Handelsgoldes. Die zahlreichen Holzschnitte sind instructiv und gut ausgeführt.

Was die Anordnung des Stoffes anlangt, so bilden jetzt diejenigen Lectionen, welche die neueren Theorien entwickeln, den Schluss des allgemeinen Theiles, während sie früher nach dem anorganischen Theile ihre Stelle fanden. Da dieselben die Grundlage für den anorganischen, sowie für den organischen Theil bilden, so erhellt, dass eine erhebliche Umarbeitung stattgefunden hat. Auch die Nomenclatur ist, wie gebilligt werden muss, der zu Grunde gelegten Theorie entsprechend, geändert, wird aber Manchem noch ungewohnt sein. Dass ausserdem auf Veranlassung der deutschen Pharmacopöe und auf Grund neuer Forschungen manches Neue aufgenommen worden, braucht wohl nicht erwähnt zu wer-

den. Bei der Uebersicht der Elemente sind jetzt in einer besondern Spalte die Atomgewichte derselben angegeben; die Lagerung der Atome in den Verbindungen wird mitunter durch graphische Formeln veranschaulicht.

Gewünscht hätte ich, dass S. 252 die im Texte angegebene Wasserstoffentwicklung bei Einwirkung von Natrium und Kalium auf Wasser auch durch die Formel (welche sich vollständig S. 289 findet) ausgedrückt und dass S. 354 entweder die S. 436 gegebene Formel benutzt, oder auf die Gründe, wesshalb in der Formel ein Schwefelsäurezusatz angegeben, im Texte aufmerksam gemacht wäre. Aehnliche Ausstellungen wären über die Formeln für Entstehung von normalem und saurem Kaliumsulfat (S. 269) zu machen.

Wenn Verf. in der Vorrede auch die Ansicht ausspricht, dass sich schon Zeichen des Dahinsiechens der „modernen Chemie“ kund geben, so wird man ihm doch dankbar sein, dass er sich der Mühe einer so eingreifenden Umarbeitung seines nützlichen Werkes unterzogen hat, da es in jetziger Zeit unthunlich ist, junge Pharmaceuten ohne genauere Kenntniss der Ansichten der neueren Schule heranzubilden.

Bissendorf. April 1877.

Dr. R. Kemper.

Pharmaceutischer Atlas. Bildliche Darstellung der pharmaceutisch wichtigen Gegenstände: Apparate, Instrumente, Drogen, arzneilichen Gewächse und Thiere in Holzschnitten. Zusammengestellt von O. Schlickum, Apotheker. Leipzig, Ernst Günther's Verlag 1876. VII und 240 S.

Verfasser bemerkt, dass er die Zusammenstellung dieses die ganze Pharmacie umfassenden Atlas in Holzschnitten auf Wunsch des Verlegers aus den zahlreichen Werken desselben unternommen, die Lücken durch eigene Zeichnungen ausgefüllt und die nothwendige Erklärung hinzugefügt habe.

Der erste Theil bringt Abbildungen physikalischer Apparate und Instrumente, der zweite chemischer und chemisch-technischer Apparate und Instrumente, der dritte solche aus dem Gebiete der Mineralogie, der vierte aus dem der Botanik, der fünfte aus dem der Zoologie; den Schluss bildet ein Sachregister.

Jede Tafel enthält eine kurze Erläuterung der auf ihr befindlichen Abbildungen, doch bin ich der Ansicht, dass diese Erläuterungen nicht genügen, um dem mit dem Gegenstande Unbekannten in allen Fällen ein klares Bild und Verständniss des Dargestellten, seiner Einrichtungen resp. Gebrauchs zu verschaffen. Es werden daher theure, für einzelne Disciplinen geltende Kupferwerke nicht entbehrt werden können, doch kann der Atlas beim Repetiren des schon Gelernten nützlich werden.

Bissendorf. April 1877.

Dr. R. Kemper.





3 5185 00304 8319

